

# Ink jetting recording material

Publication number: CN1264650

Publication date: 2000-08-30

Inventor: SHIGEMI KITAMURA (JP); KORI KO ENDO (JP);  
TOMOYOSHI TAKAHASHI (JP)

Applicant: PRINCE PAPER MAKING CO LTD (JP)

Classification:





- international: **B41M5/52; B41M5/50**; (IPC1-7): B41M5/26

- european:

Application number: CN20000105386 20000216

Priority number(s): JP19990036846 19990216; JP19990096030 19990402;  
JP19990194084 19990708; JP19990208508 19990723

Also published as:

 EP1029703 (A1)  
 EP1029703 (B1)  
 DE60010542T (T2)  
 CN1155479C (C)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1264650

Abstract of corresponding document: **EP1029703**

An ink jet recording material including a specific light fastness-enhancing agent coated on or impregnated in a support material and including at least one member selected from hydroquinone, hydroquinone derivatives, pyrocatechol derivatives, and phenol compounds having one or more sulfonate groups, the specific light fastness-enhancing agent enabling ink images recorded on the recording sheet to exhibit an enhanced light fastness.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **EP1029703**

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### 1. Field of the Invention

[0001] The present invention relates to an ink jet recording material. More particularly, the present invention relates to an ink jet recording material capable of enhancing the light fastness of ink images recorded thereon.

### 2. Description of the Related Art

[0002] An ink jet recording system, in which an aqueous ink is jetted imagewise through a fine opening of a jetting nozzle toward a recording material to form ink images, is advantageous in that printing noise is low, full colored images can be easily recorded, the recording can be effected at a high speed, and the ink jet printer is cheaper than other printers, and thus the application of the ink jet recording system has progressed in many fields including, for example, terminal printers for computers, facsimile machines, plotters, and book and slip printers.



M242-2N

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B41M 5/26

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00105386.8

[43]公开日 2000 年 8 月 30 日

[11]公开号 CN 1264650A

[22]申请日 2000.2.16 [21]申请号 00105386.8

[30]优先权

[32]1999.2.16 [33]JP [31]036846/1999

[32]1999.4.2 [33]JP [31]096030/1999

[32]1999.7.8 [33]JP [31]194084/1999

[32]1999.7.23 [33]JP [31]208508/1999

[71]申请人 王子制纸株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 北村龙 远藤江梨子 高桥智美

大岛一晃

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 喷墨记录材料

[57]摘要

本发明披露了一种喷墨记录材料,它包括涂布至载体材料上或浸入载体材料中的特定的耐光性增强剂,并且包括至少一种选自氢醌,氢醌衍生物,邻苯二酚衍生物,以及有一个或多个磺酸盐基团的苯酚化合物的物质;所述特定耐光性增强剂能使在记录片材上记录的油墨图像显示出增强的耐光性。

ISSN 1008-4274

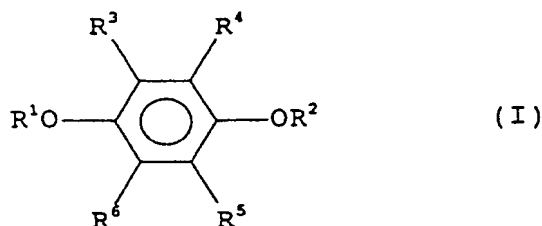
知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种喷墨记录材料, 包含载体材料和用于在记录材料上接收的油墨图像的耐光性增强剂, 所述耐光性增强剂包含在载体材料中或其上, 并且至少包含一种选自氢醌, 氢醌衍生物, 邻苯二酚衍生物和至少有一个磺酸盐基团的苯酚化合物的化合物。

2. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中耐光性增强剂至少包含一种选自氢醌和氢醌衍生物的化合物。

3. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中氢醌衍生物选自通式(I)表示的物质:

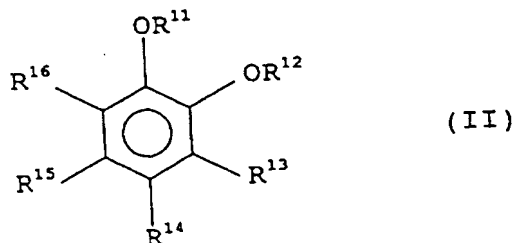


式中  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基, 和  $-R^7-\text{COOH}$  基团, 式中  $R^7$  表示烃基;  $R^3, R^4, R^5$  和  $R^6$  彼此独立地选自氢原子, 磺酸基团, 磺酸盐基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基,  $R^3$  和  $R^4$  以及  $R^5$  和  $R^6$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基;  $R^1$  至  $R^6$  中至少一个不是氢原子; 并且由  $R^1-R^2$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基和  $-R-\text{COOH}$  基团以及由  $R^3, R^4, R^5$  和  $R^6$  表示的烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基。

4. 如权利要求 2 所述的喷墨记录材料, 其中耐光性增强剂包含作为氢醌衍生物的氢醌- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

5. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中耐光性增强剂至少包含一种选自邻苯二酚衍生物的化合物。

6. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中所述的邻苯二酚衍生物选自通式(II)表示的物质:



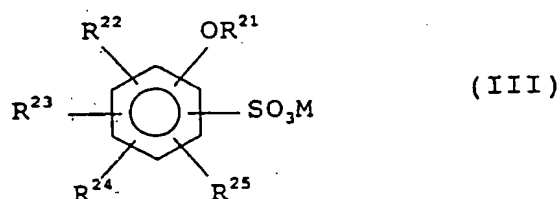
式中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  彼此独立地选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基, 和  $-R^{17}-COOH$  基团, 式中  $R^{17}$  表示烃基;  $R^{13}, R^{14}, R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地选自氢原子, 磺酸基团, 磺酸盐基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基, 并且  $R^{13}$  和  $R^{14}$  以及  $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基; 并且由  $R^{11}-R^{12}$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基和  $-R-COOH$  基团以及由  $R^{13}, R^{14}, R^{15}$  和  $R^{16}$  表示的烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的喷墨记录材料, 其中用于耐光性增强剂的邻苯二酚衍生物选自邻苯二酚-3, 5-二磺酸的盐。

8 如权利要求 5 所述的喷墨记录材料, 其中邻苯二酚-3, 5-二磺酸的盐包括邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠。

9. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中耐光性增强剂至少包含一种选自至少有一个磺酸盐基团的苯酚化合物的化合物。

10. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中至少有一个磺酸盐基团 ( $-SO_3^-$ ) 的苯酚化合物选自通式 (III) 表示的物质:



式中  $R^{21}$  选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基和烷基,  $R^{22}, R^{23}, R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地选自氢原子, 羟基,  $-SO_3M$  基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基; 并且  $R^{22}$  和  $R^{23}$  以及  $R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基; 由  $R^{21}$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基和烷基以及烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基;  $M$  选自氢原子, 金属原子, 铵基团和阳离子有机基团。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的喷墨记录材料, 其中至少有一个磺酸盐基团的苯酚化合物选自苯酚磺酸的盐和磺基水杨酸的盐。

12. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中将耐光性增强剂以包含该试剂的浸渍液形式浸入载体材料中并进行干燥; 或者将耐光性增强剂以包含该试剂的涂布液形式涂布在载体材料上并进行干燥。

13. 如权利要求 12 的喷墨记录材料, 其中浸渍液或涂布液还包含至少一种选自阳离子树脂和非阳离子树脂的物质。

14. 如权利要求 12 所述的喷墨记录材料, 其中浸渍液或涂布液至少还包含一种无机颜料。

15. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中在载体材料的至少一个表面上形成包含耐光性增强剂和颜料的油墨接收层。

16. 如权利要求 15 所述的喷墨记录材料, 其中颜料选自无机颜料, 所述颜料包含许多平均粒径为 1 微米或更小的细小无机粒子。

17. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其中以如下方式在载体材料上形成包含耐光性增强剂的油墨接收层, 即在流延用基底的流延表面上形成包含耐光性增强剂的层, 然后在加压下与载体材料的表面接触, 以便将流延层转移至载体材料的表面上, 并使载体材料上的流延层与流延用基底的流延表面分离。

18. 如权利要求 14 或 16 所述的喷墨记录材料, 其中无机颜料包含选自二氧化硅, 氧化铝和硅铝酸盐的至少一种的许多颗粒。

19. 如权利要求 16 所述的喷墨记录材料, 其中无机颜料包含许多平均粒径为 10-500nm 的二级粒子, 每个二级粒子包含平均初生粒径为 3-40nm 并且彼此聚集成二级粒子的许多初生粒子。

20. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 其光泽度根据日本工业标准 P8142, 以 75 度的入射和反射角测量为 20% 或更大。

21. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 另外还包含至少一种无机盐。

22. 如权利要求 21 所述的喷墨记录材料, 其中所述的无机盐选自二价或多价金属的盐。

23. 如权利要求 22 所述的喷墨记录材料, 其中二价或多价金属盐选自镁盐和钙盐。

24. 如权利要求 1 所述的喷墨记录材料, 另外还包含至少一种选自磷酸盐和硝酸盐的盐。

25. 如权利要求 24 所述的喷墨记录材料, 其中磷酸盐选自甘油磷酸的盐和偏磷酸的盐。

## 喷墨记录材料

本发明涉及喷墨记录材料。更准确地说，本发明涉及一种能使在其上记录的油墨图像增加耐光性的喷墨记录材料。

其中使水性油墨通过细小的喷嘴成影像地射向记录材料从而在记录材料上形成图像的喷墨记录系统是有益的，因为打印时的噪音低，能容易地记录彩色图像，能高速地进行记录并且喷墨打印机较其它打印机要便宜。因而，所述的喷墨记录系统广泛地用于许多领域，包括计算机的终端打印机，传真机，绘图仪，以及书簿和票签打印机。

目前，由于喷墨打印机的用途已迅速增加并且打印图像的质量已得到改善，因此，对于喷墨记录材料有着强烈的要求，即不仅需要有良好的外观，而且还需要能赋予在其上记录的油墨图像以高的稳定性，特别是记录油墨图像高的耐光性。然而，由于喷墨记录体系用的油墨必须满足不阻塞喷嘴以及具有鲜艳色彩这样的要求，因此，油墨并不总是选自具有高耐光性的颜料油墨和染料油墨。

为解决上述问题，通过将各种增加耐受性材料添加至记录材料中，业已作出了许多尝试，以便增强打印在喷墨记录材料上的油墨图像的耐光性。例如，日本未审专利公报 57-87,988 披露了一种喷墨记录片材，该片材包含作为至少一种组分的紫外光吸收剂。日本未审专利公报 61-146,591 披露了一种通过利用含水溶性染料的水性油墨而能在其上记录图像的喷墨记录介质，其特征在于在其中包含位阻胺化合物。日本未审专利公报 4-201,594 披露了一种记录材料，该材料包含基材和在基材上形成的油墨接收层，其特征在于油墨接收层包含超细颗粒的过渡金属化合物。对于在其上记录的油墨图像而言，上述记录材料显示出了一定程度的耐光性增强作用。然而，它们具有这样的一些缺点，即记录材料将显示出差的油墨吸收性，实际上耐光性增强作用是不够的，并且在褪色后，褪去的色彩很不均衡。

另外，日本未审专利公报 61-57,380 披露了一种用于在其上记录油墨图像的喷墨记录介质，所述油墨图像是通过使用包含水溶性染料的水性油墨而形成

的,其特征在于,所述记录介质包含多孔无机颜料,阳离子树脂以及水溶性很差的镁化合物。日本未审专利公报 57-87,987 披露了一种用于在其上记录图像的喷墨记录片材,所述图像是由包含酸性染料或媒染染料的油墨所形成的,所述片材至少包含一种选自钼酸和丹宁酸的酸并且是包含在基材中或涂布在基材上的。它们能增强记录在其上的油墨图像的耐光性,但增强的耐光性可能是不够的。然而,当打印的纸页储存很长时间时,记录油墨图像的耐光性是不够的,并且钼酸将不能令人满意,因为在褪色之后将失去色彩平衡,并且记录片材的非打印部分将变色。

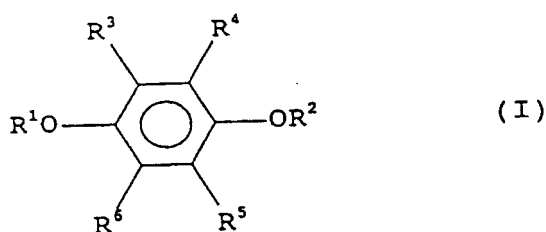
因此,目前迫切需要没有上述缺点的喷墨记录材料。

本发明的目的是提供一种喷墨记录材料,所述材料对于在其上记录的油墨图像将提供高的耐光性。

通过本发明的喷墨记录材料能实现上述目的,所述喷墨记录材料包含:载体材料和用于在记录材料上接收的油墨图像的耐光性增强剂(耐光剂),所述耐光性增强剂包含在载体材料中,并且至少包含一种选自氢醌,氢醌衍生物,邻苯二酚衍生物和至少有一个磺酸盐基团的苯酚化合物的化合物。

在本发明的喷墨记录材料中,

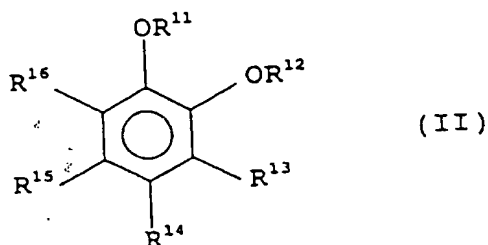
(1) 氢醌衍生物优选选自通式(I)表示的物质:



式中  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地选自氢原子,蔗糖残基,芳基,酰基,芳烷基,烷基,和  $-R^7-COOH$  基团,式中  $R^7$  表示烃基; $R^3, R^4, R^5$  和  $R^6$  彼此独立地选自氢原子,磺酸基团,磺酸盐基团,羧酸基团,羧酸盐基团,烷基,芳基和芳烷基,  $R^3$  和  $R^4$  以及  $R^5$  和  $R^6$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基; $R^1$  至  $R^6$  中至少一个不是氢原子;并且由  $R^1-R^2$  表示的蔗糖残基,芳基,酰基,芳烷基,烷基和  $-R-COOH$  基团以及由  $R^3, R^4, R^5$  和  $R^6$  表示的烷基,芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基,

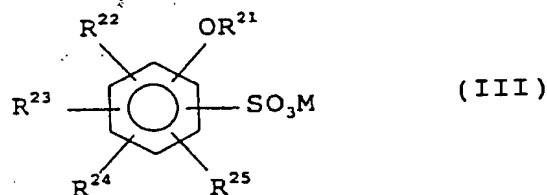
(2) 邻苯二酚衍生物优选选自通式(II)表示的物质:





式中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  彼此独立地选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基, 和  $-R^{17}-COOH$  基团, 式中  $R^{17}$  表示烃基;  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地选自氢原子, 磺酸基团, 磺酸盐基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基, 并且  $R^{13}$  和  $R^{14}$  以及  $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基; 并且由  $R^{11}-R^{12}$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基和  $-R-COOH$  基团以及由  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  和  $R^{16}$  表示的烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基, 和

(3) 至少有一个磺酸盐基团 ( $-SO_3^-$ ) 的苯酚化合物优选选自通式 (III) 表示的物质:



式中  $R^{21}$  选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基和烷基,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地选自氢原子, 羟基,  $-SO_3M$  基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基; 并且  $R^{22}$  和  $R^{23}$  以及  $R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基; 由  $R^{21}$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基和烷基以及烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基;  $M$  选自氢原子, 金属原子, 铵基团和阳离子有机基团。

在本发明的喷墨记录材料中, 优选将氢醌- $\beta$ -D-葡萄糖苷用作氢醌衍生物; 邻苯二酚衍生物优选选自邻苯二酚-3, 5-二磺酸的盐, 例如邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠; 至少有一个磺酸基的羟芳基化合物优选选自苯酚磺酸的盐和磺基水杨酸的盐。

在本发明的喷墨记录材料中, 耐光性增强剂可以通过将包含耐光性增强剂的浸渍液浸入载体材料中并进行干燥而包含在载体材料中; 或者通过将包含耐光性增强剂的涂布液涂布在载体材料上并进行干燥而包含在载体材料中。

另外, 喷墨记录材料还可以任选包含: 包括在载体材料中的优选为多孔的

无机颜料, 和/或阳离子树脂, 以便增强油墨吸收性和/或记录油墨图像的耐水性。平均粒径为1微米或更小的细颗粒状多孔无机颜料将有利于增强记录材料上记录油墨图像的质量。

在本发明的喷墨记录材料中, 在载体材料的至少一个表面上可以形成至少一层包含耐光性增强剂的油墨接收层。油墨接收层有利于改善记录材料上记录的油墨图像的质量。

优选的是, 油墨接收层包含耐光性增强剂和颜料。

可以如下方式在载体材料上形成包含耐光性增强剂的油墨接收层, 即在流延用基底的流延表面上形成包含耐光性增强剂的层, 然后在加压下与载体材料的表面接触, 以便将流延层转移至载体材料的表面上, 并将载体材料上的流延层与流延用基底的流延表面分离。

在本发明的喷墨记录材料中, 无机颜料优选包含选自二氧化硅, 氧化铝和硅铝酸盐的至少一种的许多颗粒。

在本发明的喷墨记录材料中, 无机颜料优选包含许多平均粒径为10-500nm的二级粒子, 每种二级粒子包含平均初生粒径为3-40nm并且彼此聚集成二级粒子的许多初生粒子。

优选的是, 本发明的喷墨记录材料的光泽度根据日本工业标准(JIS)P8142, 以75度的入射角测量为20%或更大。

本发明的喷墨记录材料还可以任选包含至少一种无机盐。

所述无机盐优选选自二价或多价金属的盐。所述的二价或多价金属盐优选选自镁盐和钙盐。

另外, 本发明的喷墨记录材料还可以任选包含至少一种选自磷酸盐和硝酸盐的物质。所述磷酸盐优选选自甘油磷酸的盐和偏磷酸的盐。

另外, 至少有一个磺酸盐基团并可用于本发明的苯酚化合物指的是这样的芳香化合物, 它至少有一个羟芳基结构, 例如苯酚和萘酚结构等, 并且被至少一个磺酸盐( $-SO_2O-$ )基团取代。

喷墨记录材料可以具有类似于不含磨木浆的纸页, 涂布纸页或光泽涂布纸页的外观。

不含磨木浆的纸页状记录材料指的是这样的记录片材, 其外观类似于没有涂层的普通纸的外观, 并且可通过包含用于记录油墨图像的特定耐光性增强剂

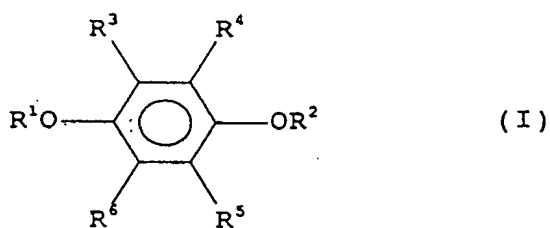
的液体对载体材料如不含磨木浆的纸页进行浸渍并干燥而制得。浸渍可这样进行：将载体材料浸入浸渍液中，从浸渍液中取出并对浸渍过的材料进行干燥；或者用浸渍液涂布载体材料，使浸渍液渗透入载体材料的内部并对涂布的材料进行干燥。浸渍液还可以任选包含树脂，施胶剂和/或颜料，只要所得浸渍液能渗透入载体材料的内部。通常，在载体材料两个表面上以5克/米<sup>2</sup>的总干燥量施加浸渍液。

外观类似于涂布纸页的喷墨记录材料包含：载体材料，例如纸页，合成纸页，薄膜或树脂涂布的纸页，和在载体材料上形成的涂层（油墨接收层），所述涂层包含颜料，粘结树脂和耐光性增强剂。可以多层的形式形成每个油墨接收层。

外观类似于光泽涂布纸的喷墨记录材料至少有一光泽层，借此将形成记录材料的至少一个光泽外表面。在一实施方案中，作为主要组分，光泽层包含树脂，而在另一实施方案中，作为主要组分，光泽层包含粒径为1.0微米或更小的细颜料粒子。任选地，还可以在载体材料和上光泽层之间形成一底涂层。光泽层可通过薄膜转移法或流延法形成。

本发明的喷墨记录材料包含耐光性增强剂，该增强剂用于记录材料上记录的油墨图像并包含在载体材料中。耐光性增强剂包含至少一种选自下列的物质：(1) 氢醌和氢醌衍生物，(2) 邻苯二酚衍生物，和(3) 至少有一个由-SO<sub>2</sub>O-表示的磺酸盐基团的苯酚化合物。

氢醌衍生物优选选自通式(I)表示的物质：



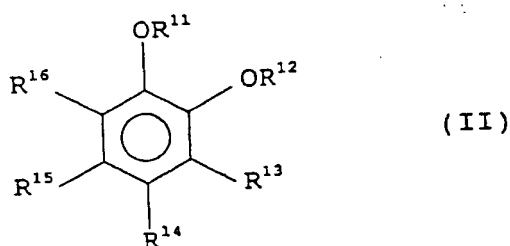
式中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 彼此独立地选自氢原子，蔗糖残基，芳基，酰基，芳烷基，烷基，和-R<sup>7</sup>-COOH 基团，式中 R<sup>7</sup> 表示烃基；R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 彼此独立地选自氢原子，磺酸基团，磺酸盐基团，羧酸基团，羧酸盐基团，烷基，芳基和芳烷基，R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 以及 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 彼此独立地可以一起环化成一环状烃基；R<sup>1</sup> 至 R<sup>6</sup> 中至少一个不是氢原子。由 R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> 表示的蔗糖残基，芳基，酰基，芳烷基，烷基和-R-COOH 基团以及由 R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>

和  $R^6$  表示的烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基, 所述取代基例如选自烷基, 磺酸和羧酸基团。

优选的是,  $R^1$  和  $R^2$  分别选自氢原子, 蔗糖残基, 例如葡萄糖残基, 芳基, 例如苯基, 和萘基, 以及芳烷基, 例如苄基和苯乙基, 酰基, 例如乙酰基和  $C_2H_5O$ -基团, 以及烷基, 例如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基。

优选的是,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  和  $R^6$  分别选自氢原子, 磺酸基团和磺酸盐基团, 例如磺酸钠基团和磺酸钾基团。

邻苯二酚衍生物优选选自通式 (II) 表示的物质:

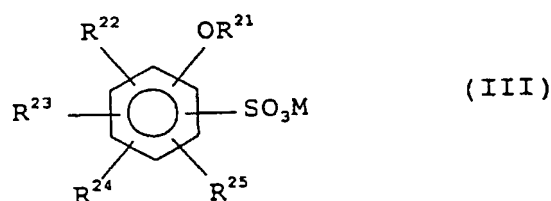


式中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  彼此独立地选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基, 和  $-R^{17}-COOH$  基团, 式中  $R^{17}$  表示烃基;  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地选自氢原子, 磺酸基团, 磺酸盐基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基, 并且  $R^{13}$  和  $R^{14}$  以及  $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地可以一起环化成一环状烃基; 并且由  $R^{11}$ - $R^{12}$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基, 烷基和  $-R-COOH$  基团以及由  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  和  $R^{16}$  表示的烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基, 所述取代基例如选自磺酸和羧酸基团。

优选的是,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  分别选自氢原子, 蔗糖残基, 例如蔗糖残基, 例如葡萄糖残基, 以及烷基, 例如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基。

优选的是  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  和  $R^{16}$  分别选自氢原子, 磺酸基团和磺酸盐基团, 例如磺酸钠基团和磺酸钾基团, 羧酸基团, 和羧酸盐基团, 例如, 羧酸钠基团和羧酸钾基团。

至少有一个磺酸盐基团 ( $-SO_3-$ ) 的苯酚化合物优选选自通式 (III) 表示的物质:



式中  $R^{21}$  选自氢原子, 蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基和烷基,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地选自氢原子, 羟基,  $-SO_3M$  基团, 羧酸基团, 羧酸盐基团, 烷基, 芳基和芳烷基; 并且  $R^{22}$  和  $R^{23}$  以及  $R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地可一起环化成一环状烃基; 由  $R^{21}$  表示的蔗糖残基, 芳基, 酰基, 芳烷基和烷基以及烷基, 芳基和芳烷基每个可以有至少一个取代基, 所述取代基例如选自磺酸和羧酸基团; 并且  $M$  选自氢原子, 金属原子, 铵基团和阳离子有机基团, 优选选自碱金属, 碱土金属, 重金属, 更优选选自碱金属。

在通式(III)表示的苯酚化合物中, 优选的是,  $-SO_3M$  基团之一相对基团  $-OR^{21}$  位于的对-位。

优选的是,  $R^{21}$  表示氢原子。

优选的是,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  和  $R^{25}$  彼此独立地选自氢原子,  $-SO_3M$  基团, 羧酸盐基团, 或羧酸基团。

氢醌和氢醌衍生物优选选自氢醌, 氢醌- $\beta$ -D-葡萄糖苷(即对苯二酚葡萄糖苷), 氢醌-一苄基醚, 氢醌二乙酸酯, 氢醌-一甲基醚, 氢醌二甲基醚, 氢醌-一乙基醚, 氢醌-一磺酸盐, 例如, 氢醌磺酸钾, 氢醌, 氢醌二磺酸盐, 例如, 氢醌-2,5-二磺酸二钾, 氢醌-一正己基醚, 以及氢醌-一苄基醚。对苯二酚葡萄糖苷对记录的油墨图像显示出了优异的耐光性增强作用。

通过本发明特定的耐光性增强剂很大程度地增强了记录油墨图像的耐光性的原因目前尚没有完全弄清楚。但可以设想的是, 包含在喷墨记录体系的油墨中且当直接暴露于光线中时呈现低耐光性的着色染料或颜料通过一定的机理, 通过包含在记录材料中的耐光性增强剂而得到保护, 以免遭光线损坏。所述的机理目前还没有弄清楚。

对于包含在记录材料中氢醌和/或氢醌衍生物的用量没有任何限制。通常, 每平方米记录材料的表面积优选包含 0.01-5 克, 更优选包含 0.01-2 克的氢醌和/或氢醌衍生物。当氢醌和/或氢醌衍生物的用量低于 0.01 克/米<sup>2</sup> 时, 所得到的记录材料可能会显示出对记录油墨图像不令人满意的耐光性。另外, 如果氢醌和/或氢醌衍生物的含量超过 2 克/米<sup>2</sup>, 对于所得记录材料的耐光性增强作用可能会饱和, 并且不会产生预期的对耐光性的进一步增强。

可用作本发明耐光材料的邻苯二酚衍生物优选选自例如, 邻苯二酚磺酞

(pyrocatecholsulfonphthalein), 邻苯二酚-3,5-二磺酸盐, 邻苯二酚二甲基醚(即邻二甲氧基苯), 邻苯二酚一乙基醚, 邻苯二酚-锶配合物, 邻苯二酚-3-羧酸, 邻苯二酚-4-羧酸, 邻苯二酚配合物, 邻苯二酚乙酸钠, 和邻苯二酚-3,6-二羧酸。在上述化合物中, 邻苯二酚-3,5-二磺酸盐更优选用于本发明。非改性的邻苯二酚将显示出对于记录油墨图像一定程度的耐光性。然而, 邻苯二酚的高耐光性仍低于上述邻苯二酚衍生物的耐光性。带有葡萄糖苷基团, 磺酸盐基团和乙酸盐基团的邻苯二酚衍生物对于本发明而言将是特别优选的。

邻苯二酚-3,5-二磺酸盐显示出了优异的耐光性增强作用, 特别优选的是邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠。

在本发明的记录材料中, 可以设想的是, 利用未知的机理邻苯二酚衍生物能稳定或保护本身显示出很差耐光褪色性的油墨图像。

优选的是, 每平方米记录材料表面积包含 0.01-5 克邻苯二酚衍生物, 更优选的是包含 0.01-2 克。当邻苯二酚衍生物的用量低于  $0.01 \text{ 克/米}^2$  时, 所得到的记录材料可能会显示出不令人满意的耐光性增强作用, 而当邻苯二酚衍生物的含量超过  $5 \text{ 克/米}^2$  时, 耐光性增强作用可能会饱和, 并且可能会出现经济上的缺点。

至少带一个磺酸盐基团的苯酚化合物可用作本发明耐光性增强剂。术语“至少带一个磺酸盐基团的苯酚化合物”指的是, 例如, 至少带一个磺酸盐( $-\text{SO}_2\text{O}-$ )基团的羟芳基化合物, 如羟苯基和羟萘基化合物。

可用于本发明的含磺酸盐基团的苯酚化合物优选选自苯酚磺酸盐, 磺基水杨酸盐, 氢醌磺酸盐, 氢醌二磺酸盐, 邻苯二酚二磺酸盐, 萘酚磺酸盐和萘酚二磺酸盐。在这些化合物中, 对于本发明而言, 特别优选的是苯酚磺酸盐和磺基水杨酸盐。所述盐包括钠盐。

可以设想的是, 在本发明的记录材料中, 利用未知的机理, 至少带一个磺酸盐基团的苯酚化合物能稳定或保护本身显示出很差耐光性的记录的染料油墨或颜料油墨图像。

对于在记录材料中含磺酸盐基团的苯酚化合物的用量没有任何限制。通常, 每平方米记录材料的表面积优选包含 0.01-5 克, 更优选包含 0.01-2 克含磺酸盐基团的苯酚化合物。当含磺酸盐基团的苯酚化合物的含量低于  $0.01 \text{ 克/米}^2$  时, 所得到的记录材料可能会显示出不令人满意的耐光性增强作用。当含磺

酸盐基团的苯酚化合物的含量超过2克/米<sup>2</sup>时,耐光性增强作用可能会饱和,并且可能会使记录材料的生产成本大大增加。

对于耐光性增强剂在记录材料中的分布没有任何限制。耐光性增强剂可以均匀地分布在整個记录材料中,或局部地分布在记录材料的记录表面部分中。

包含特定耐光性增强剂的本发明的记录材料可通过如下方法进行生产:利用包含本发明特定的耐光性增强剂的纸浆,通过成纸步骤形成纸页;利用包含本发明特定的耐光性增强剂的聚合物熔体或聚合物溶液,通过成膜步骤形成薄膜;用包含本发明特定的耐光性增强剂的施胶液对纸页进行施胶;用包含本发明特定的耐光性增强剂的浸渍液对载体材料进行浸渍;或用包含本发明特定的耐光性增强剂的涂布液对载体材料的至少一个表面进行涂布,同时使涂布液渗透入载体片材的内部。在上述方法中,所得到的记录材料其外观类似于不含磨木浆的纸页或非涂布的纸页。在上述方法中,纸浆,成膜材料,施胶液,浸渍液或涂布液还可以任选含有阳离子树脂,含水的非阳离子树脂或颜料。

当记录材料呈类似于涂布纸的形式时,至少将一层涂布层涂布至载体材料的至少一个表面上,以便提供油墨接收层。用于油墨接收层的涂布液至少含一种能使油墨吸收入涂层中的材料。当涂层以多层的形式形成时,至少最上面的涂层必须含有特定的耐光性增强剂。可以仅由特定的耐光性增强剂来形成含耐光性增强剂的层,或者可以由特定耐光性增强剂与至少一种添加剂,例如粘剂和颜料的混合物来形成含耐光性增强剂的层。

用于油墨接收层的吸墨材料包括各种颜料和亲水聚合物。当颜料和亲水聚合物一起使用时,所得记录材料将显示出增强的耐水性,良好的吸墨速率,以及良好的油墨干燥性能。吸墨颜料和疏水聚合物可以包含在载体材料的内部,以形成不含磨木浆纸页状的记录材料。优选的是,吸墨颜料和疏水聚合物作为主要组分包含在在载体材料上形成的油墨接收层中。

可以由混有或没有混有颜料的水溶性聚合物材料和/或水分散性聚合物材料形成油墨接收层。

可用于油墨接收层的聚合物材料优选包含至少一种选自如下的物质:水溶性聚合物材料,例如聚乙烯醇,改性的聚乙烯醇,例如阳离子改性的聚乙烯醇和甲硅烷基改性的聚乙烯醇,天然聚合物材料,例如明胶,酪蛋白,大豆蛋白,淀粉和阳离子淀粉,以及纤维素衍生物,例如,羧甲基纤维素,甲基纤维素,羟丙基纤

纤维素,羟丙基甲基纤维素和乙烯基吡咯烷酮聚合物和共聚物;hydrophilic,水不溶性聚合物材料,例如聚氨酯,聚酯,聚丙烯酸钠,乙烯基共聚物的胶乳,例如丙烯酸共聚物的胶乳和苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的胶乳,以及共轭二烯聚合物和共聚物的水分散体,例如,苯乙烯-丁二烯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物的水分散体。可以将上述聚合物材料用作吸墨材料,以便作为主要组分形成油墨接收层。就高吸墨性而言,用于油墨接收层的聚合物材料优选选自水溶性聚合物材料。

聚合物材料可以用作形成油墨接收层用的粘结剂组分,所述油墨接收层包含随后将解释的颜料作为主要组分。在这种情况下,对于颜料与粘结剂的混合比没有任何限制。通常,颜料与粘结剂的干重量混合比优选控制在 100:2 至 100:200,更优选在 100:5 至 100:100。当粘结剂含量太高时,在颜料颗粒之间形成的间隙的总体积将太小,并因此使所得油墨接收层的吸墨速率不能令人满意。另外,当粘结剂的含量太低时,所得油墨接收层可能会显示出不足的耐开裂性,而且在其上记录的最终油墨图像可能会显示出不能令人满意的精确度和颜色浓度。

当在载体材料上形成包含作为主要组分的水溶性聚合物材料或水分散性聚合物材料的油墨接收层时,所得喷墨记录材料将显示出增强的光泽度。然而,为增强吸墨性,油墨接收层应包含高含量的颜料细颗粒。在包含作为主要组分的聚合物材料的油墨接收层中,还可以包含颜料。然而,在这种情况下,颜料的含量应为 10%重量或更低,优选为 5%重量或更低。添加颜料将有利于增强所得记录材料的耐粘连性并有利于控制所得记录材料的光泽度。

油墨接收层可以是多层的油墨接收层。当油墨接收层的最外层包含作为主要组分的(1)水溶性聚合物材料层或(2)粒径为 1 微米或更小的细颜料颗粒时,所得到的喷墨记录材料将显示出增强的光泽度和增强油墨图像的高颜色浓度。

另外,在多层油墨接收层中的下层也可以由例如上述的聚合物材料来形成。此外,还可以由聚合物材料与具有上述粒径或不同于上述粒径的粒径的颜料颗粒的混合物来形成下层。

可用于本发明喷墨记录材料的颜料优选包含至少一种选自下面的物质:多孔无机颜料,例如,非晶形二氧化硅,胶体二氧化硅,硅铝酸盐,硅酸铝,氧化铝,



水合氧化铝, 氢氧化铝, 假勃姆石, 高岭土, 粘土, 煅烧粘土, 煅烧高岭土, 氧化锌, 氧化锡, 硫酸镁, 碳酸钙, 煅光白, 硅酸镁, 碳酸镁, 氧化镁, 硅藻土, 和绿土; 和细颗粒有机颜料, 例如, 苯乙烯聚合物塑性颜料, 尿素树脂塑性颜料, 例如, 脲甲醛树脂颜料, 蜜胺-甲醛树脂颜料和 benzoquanamine 甲醛树脂颜料。对于本发明的记录材料而言, 优选使用无机颜料, 特别优选的是非晶形二氧化硅, 硅铝酸盐, 胶体二氧化硅, 和氧化铝。更为优选的是使用非晶形二氧化硅和硅铝酸盐颜料。

当油墨接收层包含作为主要组分的粒径大于 1 微米, 例如为 2-20 微米的颜料颗粒时, 所得喷墨记录材料将显示出优异的吸墨性能并且可用于无光泽级(除去光泽)的喷墨记录材料。

供形成类似于银盐照相图像的图像应用, 本发明的油墨接收层优选包含作为主要组分的具有如下粒径或聚集(二级)粒径(当颗粒由细初生粒子的聚集体组成时)的颜料粒子, 所述粒径为 1 微米或更小, 更优选为 800nm 或更小, 更为优选的是 600nm 或更小。在这种情况下, 所得到的喷墨记录材料将显示出优异的吸墨性能, 以及记录油墨图像的高光泽度和高颜色浓度。

例如, 通过将强机械剪切力施加至可从市场上得到的平均粒径为几微米的凝结的颜料粒子上, 能制得平均二级粒径为 1 微米或更小的细颜料二级粒子。即, 能通过其中将凝结颜料粒子的团块精细破碎的机械破碎法, 由市售的凝结颜料粒子生产上述的细颜料二级粒子。所述的机械破碎装置包括: 超声均化器, 加压均化器, nanomizer, 高速旋转磨, 辊磨机, 容器驱动介质磨, 介质搅拌磨, 喷射磨和砂磨机。

在本发明中使用的术语“平均粒径”指的是: 除非另有说明, 通过使用电子显微镜(包括 SEM 和 TEM)而测量的粒子大小的平均值(马丁直径)。在测量时, 参考由 ASAKURA SHOTEN 于 1991 年出版的“FINE PARTICLE HAND BOOK”(52 页)。通过电子显微镜以 10,000 至 400,000 的放大倍数测量试样面积落在 5cm × 5cm 之内的粒子的马丁直径, 并计算测量数据的平均值。

在本发明中, 平均粒径为 1 微米或更小的颜料细颗粒优选选自聚集的粒子。

优选的是, 颜料细二级粒子的平均粒径为 1 微米或更小, 更优选为 800nm 或更小, 更为优选的是 600nm 或更小, 更优选为 500nm 或更小。这种小粒径有利于

增强记录油墨图像的光泽度和颜色浓度。500nm 或更小的细小粒径相当于胶体粒子的粒径。最优选的平均粒径范围为 20nm-300nm。

颜料的细二级粒子优选包含许多初生粒径从 3nm 至 40nm, 更优选从 5nm 至 30nm, 更为优选从 10nm 至 20nm 的初生粒子。

例如, 当将二级粒径为 500nm 或更小并且各自包含许多初生粒径为 3-40nm 并且相互聚集在一起的初生粒子的非晶形二氧化硅粒子选作颜料, 并使至少一上层包含细非晶形二氧化硅粒子并形成在载体材料上的记录材料经受喷墨打印时, 所得到的油墨图像将显示出图像的高光泽度和高颜色浓度。

在外观类似于不含磨木浆纸页或涂布纸页的记录片材中, 其中可以包含阳离子聚合物材料, 以便增强在其上施加的油墨的固着性能。所述阳离子聚合物材料可以包含在载体材料中。优选的是, 记录材料有在载体材料上形成的一个或多个油墨接收层, 并且阳离子聚合物材料至少包含在最外层油墨接收层中。对于阳离子聚合物材料的种类没有任何限制。所述阳离子聚合物材料包括各种阳离子聚合物, 这些聚合物将与包含在喷墨记录油墨中的染料的磺基或羧基产生水不溶性盐; 和包含仲胺, 叔胺和/或季铵盐的阳离子树脂。特别是聚乙烯亚胺, 聚乙烯吡啶, 聚乙烯胺, 单烷基胺-盐酸盐的聚合物, 二烯丙基胺-盐酸盐的聚合物, 单烯丙基胺-盐酸盐-二烯丙基胺-盐酸盐的共聚物, 丙烯酰胺烷基叔铵盐的聚合物, 聚亚烷基聚胺-双氰胺缩合物, 仲胺-表氯醇加聚物, 和聚环氧胺。阳离子聚合物材料在记录材料中的含量优选控制在每平方米表面积的记录材料为 0.01-10 克, 更优选 0.1-5 克/米<sup>2</sup>。

任选地, 本发明的记录材料或油墨接收层还可以包含至少一种选自如下的添加剂: 例如, 分散剂, 粘度调节剂, 消泡剂, 着色材料, 抗静电剂, 和防腐剂。任选地, 为进一步增强耐光性, 本发明的记录材料或油墨接收层还可以包含光稳定剂, 例如选自紫外光吸收剂, 抗氧剂, 位阻胺, 以及其它光稳定剂。

在一实施方案中, 本发明的喷墨记录材料包含无机盐和苯酚化合物。

对于无机盐的种类没有任何限制。通常, 无机盐优选选自钠盐, 镁盐, 钙盐, 铝盐, 磷盐, 钛盐, 铁盐, 镍盐, 铜盐, 以及锌盐。更优选的是, 无机盐选自二价或多价金属的盐, 特别是镁盐和钙盐, 它们将有利于增强记录油墨图像的耐光性。另外, 无机盐优选选自上述金属的盐酸盐, 硫酸盐和磷酸二氢盐。

苯酚化合物包括上述特定的苯酚化合物。所述苯酚化合物优选选自氢醌,

氢醌磺酸盐, 氢醌二磺酸盐, 邻苯二酚, 邻苯二酚-3, 5-二磺酸盐(即 Tilon), 羟基苯甲酸盐, 磺基水杨酸盐, 羟苯基磺酸盐, 氢醌- $\beta$ -D-葡萄糖苷(即对苯二酚葡萄糖苷)和萘酚化合物。有一个或多个磺酸盐基团的苯酚化合物, 特别是羟基苯磺酸盐, 磺基水杨酸盐和邻苯二酚-3, 5-二磺酸盐, 对于本发明的记录材料具有增强的耐光性增强作用。

可以设想的是, 利用未知的机理, 无机盐和苯酚化合物将稳定或保护包含在喷墨记录油墨中的染料, 所述油墨其本身显示出差耐光性, 从而大大地增强记录油墨图像的耐光性。另外, 还可以设想的是, 带有酚羟基的苯酚化合物将有利于防止记录图像颜色浓度的降低, 无机盐将有利于控制褪色后图像的色彩平衡。

对于无机盐和苯酚化合物的含量没有任何限制。通常, 每平方米记录材料的表面积, 记录材料中无机盐和苯酚化合物的含量分别为 0.01-2 克。当所述含量低于 0.01 克/米<sup>2</sup>时, 所得记录材料可能具有不能令人满意的耐光性。当所述含量大于 2 克/米<sup>2</sup>时, 所得记录材料的耐光性增强作用可能会饱和。可以单独地涂布无机盐和苯酚化合物, 或以其混合物的形式进行涂布。

对于包含无机盐和苯酚化合物的喷墨记录材料的层结构没有任何限制。所述记录片材可以通过成纸方法由包含无机盐和苯酚化合物的纸浆液生产的纸页; 或由混有无机盐和苯酚化合物的成膜材料生产的聚合物薄膜; 或用包含无机盐和苯酚化合物的液体进行施胶压榨或浸渍的纸页; 或通过用包含无机盐和苯酚化合物的涂布液对纸页进行涂布而生产的涂布纸。这些记录片材具有类似于不含磨木浆纸的外观。

优选的是, 在载体材料上形成至少一层包含作为主要组分的油墨吸收材料的油墨接收层。在这种情况下, 得到了类似于涂布纸的记录片材。优选的是, 油墨接收层的至少一最外层包含无机盐和苯酚化合物, 或者该最外层用包含无机盐和苯酚化合物的涂布液进行涂布。

作为油墨接收层的组分, 使用各种亲水聚合物材料(树脂), 而且还可以任选与颜料混合。在这种情况下, 将得到具有优异耐水性, 良好吸墨速率, 和良好油墨干燥性能的记录材料。疏水树脂以及可有可无的颜料可以包含在载体材料内。在这种情况下, 所得到的记录材料将具有类似于不含磨木浆纸的外观。

更优选的是，疏水树脂和可有可无的颜料作为主要组分包含在在载体材料上形成的油墨接收层中。

在具有优异耐光性的本发明喷墨记录材料的另一实施方案中，如上所述特定的苯酚化合物与磷酸盐和 / 或硝酸盐一起包含在油墨接收层的至少一层中。磷酸盐包括：偏磷酸，三聚磷酸，2-磷酸，甘油磷酸，磷酸氢，磷酸二氢，亚磷酸，亚磷酸氢，胍磷酸，葡萄糖-1-磷酸，葡萄糖-6-磷酸，citidine-5'-1-磷酸，citidine-5'-3-磷酸，焦磷酸，六氟磷酸和磷钼酸的钠，钾，钙，镁，铝，锌和镍盐。硝酸盐包括：硝酸钠，硝酸钾，硝酸镁，硝酸铈，硝酸钇和硝酸铝。

考虑到耐水性和耐光性之间的平衡，优选使用偏磷酸盐，三聚磷酸盐，2-磷酸盐，甘油磷酸盐，磷酸氢盐，磷酸二氢盐，和硝酸钠；更优选的是使用磷酸二氢盐，甘油磷酸盐和偏磷酸盐；更为优选的是使用甘油基磷酸盐和偏磷酸盐。

在上述盐中，金属部分优选选自钠，钾，钙，镁，和铝，更优选选自钠，钾，钙和镁。

尤其有利的是，使用偏磷酸盐，例如偏磷酸钠和偏磷酸钾。

对于记录片材中磷酸盐和硝酸盐的含量没有任何限制。通常，就光泽度和与涂布液的相容性而言，所述盐优选选自在 20℃ 于水中的溶解度为 2 克/升的那些盐。另外，记录材料中盐的优选含量为 0.1-5 克/米<sup>2</sup>，更优选为 0.2-2.5 克/米<sup>2</sup>。当盐的含量太低时，耐光性增强作用将不足，而当盐含量太高时，所得涂布液可能会具有不够的成膜性，并且所得的油墨接收层可能会具有不能令人满意的光泽度。

当具有低光泽的无光喷墨记录材料由磷酸盐和 / 或硝酸盐组成时，所得的耐光性增强作用将不会太高。对于这种现象的原因还不十分清楚。可以设想的是，由于无光喷墨记录材料的油墨接收层通常是由粒径为几微米的颜料粒子和粘结剂构成，添加至油墨接收层的磷酸盐和硝酸盐容易吸附在颜料粒子之间的间隙内，并因此不能显示出耐光性增强作用。然而，在本发明中，为了提供能进行油墨图像记录的喷墨记录材料，在该记录材料上具有优异颜色浓度和鲜锐度，增加了记录材料表面的光泽度。

在本发明的记录材料中，为增加油墨接收层表面的光泽度，油墨接收层由在油墨接收层上难于产生光的漫反射的组合物构成。在这种情况下，出于未知

的原因，所得的油墨接收层显示出低的耐光性和使用寿命。当磷酸盐或硝酸盐包含在具有高光泽度的喷墨记录材料的油墨接收层中时，这些盐将显示出对在油墨接收层上记录的油墨图像很高的耐光性增强作用。

仅由上述的层就可以构成油墨接收层。为增强油墨吸收性能，油墨接收层可以是多层的。在多层油墨接收层中，优选的是，至少一特定的层、优选上层具有上述的结构。所述特定层可以由上述的聚合物材料（树脂）构成。另外，特定层可以由具有上述特定粒径的颜料或具有另外粒径的其它颜料和粘结剂树脂，以及可有可无的阳离子聚合物材料（树脂）构成。

对于油墨接收层的量没有任何限制。通常，在单层结构中，优选由 3-60 克/米<sup>2</sup>，更优选由 10-50 克/米<sup>2</sup>的量形成油墨接收层。当油墨接收层以多层结构形成时，上层量优选为 3-30 克/米<sup>2</sup>，更优选 5-20 克/米<sup>2</sup>，下层量优选为 1-50 克/米<sup>2</sup>，更优选 5-40 克/米<sup>2</sup>。

在本发明的喷墨记录材料中，载体材料并不局限于特定形式的材料。所述载体材料可以是透明的或可以是不透明的。载体材料可以由至少一种选自如下的材料组成：各种纸页，例如，不含磨木浆的纸页，美术纸，涂布纸，涂布美术纸，箔层合的纸，牛皮纸，聚乙烯层合的纸，浸渍纸，拟金属纸和水溶性纸；纤维素薄膜；塑料薄膜，例如，聚乙烯，聚丙烯，软质聚氯乙烯，硬质聚氯乙烯，和聚酯薄膜；金属箔和合成纸。

通过常规的涂布装置，例如，口模式涂布机，刮刀涂布机，气刀涂布机，辊涂机，刮条涂布机，凹槽辊涂布机，棒式刮涂机，唇式涂布机和幕式淋涂机在载体材料上形成油墨接收层。

在本发明中，具有高光泽度的油墨接收层可以这样的方式形成，即以薄膜的形式，在流延用基底的流延表面上形成至少一层，优选是将油墨图像记录至其上的上层；在加压下，使载体材料的表面（或当油墨接收层是多层结构时，在载体材料上形成的一层的表面）与流延表面上的层表面接触并粘附至该层结构上，以便将流延的层从流延表面转移至载体材料上；然后使由载体材料和转移层组成的最终复合材料与流延表面分离。

具有流延表面的流延用基底优选选自具有高表面光滑度和高柔韧性的片材，例如，纤维素薄膜，和塑料薄膜，例如聚乙烯，聚丙烯，软质聚氯乙烯，硬质聚氯乙烯，和聚酯薄膜；纸页，例如，聚乙烯层压的纸页，半透明纸，浸

渍纸，和拟金属纸；金属箔，和合成纸。另外，流延用基底可以选自：具有高表面平滑度且由无机玻璃，金属或塑料组成的圆筒和平板。优选的是，将具有高平滑度的塑料薄膜（例如，聚乙烯，聚丙烯和聚酯薄膜）和金属圆筒用作流延用基底，这是因为流延用基底使得流延的层能容易地形成，并且所得流延层能容易地与流延表面分离。

为了给油墨接收层赋予高的平滑度，流延表面优选具有高的平滑度。在这种情况下，流延表面的表面粗糙度 Ra 根据 JIS B0601 测量优选为 0.5 微米或更小，更优选为 0.05 微米或更小。

油墨接收层可以具有半光泽表面或无光泽表面，这可通过控制流延表面的表面粗糙度 Ra 来形成。

流延表面可以是未经表面处理的表面。然而，为将油墨接收层用的流延层和载体材料（或者，当油墨接收层是多层结构时为油墨接收层的其它层）之间的粘结作用控制在低于流延表面和流延层之间的粘结作用，流延用基底的流延表面优选用隔离剂，例如聚硅氧烷或含氟化合物进行涂布。只要在流延表面上形成的流延层能粘附至载体材料（或当油墨接收层有多层结构时在载体材料上涂布的涂布层）上，对于流延层与载体材料（或在载体材料上的涂布层）的粘结方法没有任何限制。例如，可通过将载体材料叠置在在流延用基底的流延表面上形成的流延层上，并借助使叠置的复合材料通过一对加压辊进行加压而进行粘结；其中所述的流延用基底由塑料薄膜组成。当流延用基底为具有流延圆周表面的流延圆筒时，叠置的复合材料将在流延圆筒和加压辊之间进行加压。另外，当叠置的复合材料必须进行加热时，可以将加压辊或流延圆筒用作加热器。粘结可以只通过在优选 30-100℃ 下加热和通过在优选 49-1471N/cm (5-150kg/cm) 下加压而进行。优选的是，在粘结过程中，通过将水蒸汽吹至层中或通过将水施加至层中，将油墨接收层的上层和 / 或下层的水含量控制在以油墨接收层总绝干重量计为 50-350%，换句话说，将以每 100 份绝干重量的油墨接收层计为 50-350 重量份的水施加至上层和 / 或下层中；然后对控制水含量的叠置复合材料进行压制。载体材料可以有一中间层（由粘合剂或压敏粘合剂组成并且具有粘合性能或粘结性能）并且通过该中间层可以粘结至流延层上。更优选的是，中间层有油墨吸收性能，并因此能用作油墨接收层的一部分。在这种情况下，吸墨中间层形成在载体材料上，然后在湿润条件下使中间层粘结至流

延层上并进行干燥。

可用于本发明喷墨记录材料的油墨必须包含作为必不可少的组分的用于形成彩色图像的着色材料和用于在其中溶解或分散着色材料的液体介质。油墨还可以任选包含至少一种选自如下的添加剂：例如，分散剂，粘度调节剂，电阻率改性剂，pH 调节剂，防霉剂，着色材料溶解或分散的稳定剂以及除上述试剂以外的表面活性剂。

可用于油墨的着色材料可以选自：直接染料，酸性染料，碱性染料，活性染料，可食用着色物，分散染料，油性染料和着色颜料。这些着色材料可没有限制地选自常规的着色材料。根据用于油墨的液体介质的种类和各种要求，对着色材料在油墨中的含量进行设计。在可用于本发明喷墨记录材料的油墨中，着色材料的含量与常规油墨的着色材料的含量类似，即其含量为 0.1-20 重量 %。

可用于本发明喷墨记录材料的油墨的液体介质包含至少一种选自如下的物质：水和水溶性有机溶剂，例如 1-4 个碳原子的烷基醇，如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，异丁醇；酮和酮醇，聚亚烷基二醇，其中亚烷基有 2-6 个碳原子的亚烷基二醇，和多元醇的低级烷基 ( $C_2-C_5$ ) 醚。

借助下面实施例将进一步解释本发明，无论如何，这些实施例并不意味着对本发明范围的限制。

#### 实施例 I-1

借助使用刮条涂布机，用 10%重量对苯二酚葡萄糖苷水溶液（化学试剂级，由 TOKYO KASEIKOGYO K.K. 制造）对市售 PPC 纸页的表面进行涂布，并进行干燥，而制备喷墨记录纸页。对苯二酚葡萄糖苷在所得到的记录片材中的干含量为 0.3 克/米<sup>2</sup>。

#### 实施例 I-2

通过使用口模式涂布机，用具有如下组成且固含量为 7%的涂布液对市售涂布纸页（商标：OK COAT，由 OJI PATER CO., LTD. 制造）的表面进行涂布，并进行干燥，以便在纸页上形成油墨接收层。所得到的油墨接收层的干重量为 20 克/米<sup>2</sup>。

#### 涂布液组成

（总固含量：7%重量）

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
非晶形二氧化硅 (商标:FINESIL X-45, 由 TOKUYAMA K. K. 制造, 平均聚集粒径:4.5 微米)	100
甲基烷基-改性的聚乙烯醇 (商标:PVA-R-1130, 由 K. K. KURARAY 制造)	35
阳离子树脂 (聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)	15
对苯二酚葡萄糖苷 (化学试剂级, 由 TOKYO KASEIKOGYO K. K. 制造)	5

#### 实施例 I-3

通过与实施例 I-1 相同的步骤制备喷墨记录纸, 所不同的是, 通过下列步骤制备用于油墨接收层的涂布液。

#### 涂布液组成

(总固含量:7%重量)

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
硅溶胶 A	100
聚乙烯醇 (商标:PVA-135H, 由 K. K. KURARAY 制造)	35
对苯二酚葡萄糖苷 (化学试剂级, 由 TOKYO KASEIKOGYO K. K. 制造)	5

#### 硅溶胶 I-A 的制备

通过砂磨机对初生粒径为 11nm, 平均聚集粒径为 3 微米的合成非晶形二氧化硅(商标:NIPSIL HD-2, 由 NIPPON SILICA KOGYO K. K. 制造)进行粉碎和分散, 然后通过加压型均化器进一步地进行粉碎和分散, 并且重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均聚集粒径达到 70nm 为止, 从而制备包含 8%重量干含量非晶形二氧化硅的水分散体。

将 100 固体重量份的非晶形二氧化硅水分散体与 15 固体重量份包含聚二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子树脂(商标:PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)



混合,从而增加分散体的粘度,然后使分散体凝聚。使用砂磨机对所得到的凝聚物进行粉碎和分散,并使用加压型均化器进一步进行粉碎和分散,然后重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤,直至平均粒径达到 490nm 为止。所得到的含水硅溶胶 I-A 的固含量为 9%干重量。

#### 实施例 I-4

通过与实施例 I-3 相同的步骤制备喷墨记录纸,不同之处如下。

在形成油墨接收层时,涂布液不含对苯二酚葡萄糖苷。通过使用刮条涂布机对所得到的油墨接收层用 10%重量对苯二酚葡萄糖苷水溶液(化学试剂级,由 TOKYO KASEIGOKYO K. K. 制造)进行涂布并干燥,从而使对苯二酚葡萄糖苷在喷墨记录片材中的干含量为 1.0 克/米<sup>2</sup>。

#### 实施例 I-5

通过与实施例 I-3 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,用氢醌(化学试剂级,由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)替代对苯二酚葡萄糖苷。

#### 实施例 I-6

通过与实施例 I-4 相同的步骤生产喷墨记录片材,不同之处如下。

将与实施例 I-4 相同的用于油墨接收层的涂布液涂布至流延用基底的表面上,并用来替代定量为 127.9 克/米<sup>2</sup>的涂布纸(商标:OK COAT,由 OJI PAPER CO. 制造),从而形成油墨接收层;其中所述的流延用基底由厚度为 50 微米且 Ra 为 0.02 微米的 PET 薄膜(商标:LUMILER T,由 TORAY INDUSTRIES INC. 制造)组成。

以 10 克/米<sup>2</sup>的固体量,将与上述相同的用于油墨接收层的涂布液涂布至定量为 127.9 克/米<sup>2</sup>的市售涂布纸(商标:OK COAT,由 OJI PAPER CO. 制造)的表面上,以如下方式将涂布纸叠置到在 PET 薄膜表面上的涂层上,即使纸页上的涂层与 PET 薄膜上的涂层接触,对叠置复合材料进行干燥,并将 PET 薄膜从所得喷墨记录片材上剥离。

#### 实施例 I-7

通过与实施例 I-3 相同的步骤生产喷墨记录纸,不同之处如下。

在制备用于油墨接收层的涂布液中,用聚乙烯醇(商标:PVA 420,由 K. K. KURARAY 制造)替代非晶形二氧化硅,并用氢醌单苄基醚(化学试剂级,由 TOKYO KASEIKOGYO K. K.)替代对苯二酚葡萄糖苷。另外,由下面将进行解释的树脂涂布

的纸页替代用于载体材料的涂布纸页。

#### 用于载体材料的树脂涂布的纸页的制备

以 2:8 的混合重量比将针叶木漂白硫酸盐浆(NBKP, 打浆至根据 JIS P8121 测量的加拿大标准游离度(CSF)为 300 毫升)和阔叶木漂白硫酸盐浆(LBKP, 打浆至 CSF 为 350 毫升)混合, 由该混合物制备固含量为 0.5%重量的含水纸浆液。以纸浆液中纸浆绝干总重量计, 向该纸浆液中添加 2.0%重量的阳离子淀粉, 0.4%重量的烷基乙烯酮二聚体, 0.1%重量的阴离子聚丙烯酰胺树脂和 0.7%重量的聚酰胺聚胺表氯醇树脂, 并对混合浆液进行充分搅拌, 以便使固体组分均匀地分散于含水浆液中。

利用长网造纸机, 干燥器, 施胶压榨机, 以及压光机, 使含有上述组分的含水纸浆液经受成纸步骤, 以便生产定量为 128 克/米<sup>2</sup>, 松密度为 1.0 克/厘米<sup>3</sup>的纸页。在施胶步骤中, 将 25 毫升施胶液施加至纸页的每个表面上, 所述施胶液是通过加热溶解羧基改性的聚乙烯醇和氯化钠以 2:1 混合重量比的混合物于水中而生产的, 并且固体浓度为 5%重量。

对纸页的两面进行电晕放电处理, 然后通过熔融温度为 320℃的熔融挤塑机的 T-模头, 将如下所述的聚烯烃组合物(1)以 25 克/米<sup>2</sup>的用量涂布至纸页的毛毡侧表面上, 并将如下所述的聚烯烃组合物(2)以 25 克/米<sup>2</sup>的用量涂布至纸页的成形网侧表面上, 然后, 通过冷却辊的镜面整饰的圆周表面使熔融涂布层进行冷却固化, 从而制得载体片材。

#### 聚烯烃树脂组合物(1)

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
长链(long)线性低密度聚乙烯树脂 (密度:0.926 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数:20 克/10 分钟)	35
低密度聚乙烯树脂 (密度:0.919 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数:2 克/10 分钟)	50
锐钛矿型二氧化钛 (商标:A-220, 由 ISHIHARA SANGYO K. K. 制造)	15
硬脂酸锌	0.1
抗氧剂(商标:IRGANOX 1010, 由 CIBA-GEIGY 制造)	0.03
群青	0.09

(BLUISH ULTRAMARINE No. 2000,

由 DAIICHI KASEI K. K. 制造)

荧光增白剂(商标:UNITEX OB, 由 CIBA-GEIGY 制造) 0.3

### 聚烯烃树脂组合物(2)

#### 组分

#### 千重量份

高密度聚乙烯树脂

65

(密度:0.954 克/厘米<sup>3</sup>, 熔体指数:20 克/10 分钟)

低密度聚乙烯树脂

35

(密度:0.924 克/厘米<sup>3</sup>, 熔体指数:4 克/10 分钟)

注:在聚烯烃树脂组合物(1)中,用抗氧剂来防止聚乙烯树脂在熔融挤出步骤期间的氧化,并用群青和荧光增白剂赋予该树脂组合物以上蓝作用和表观增白作用,并改善所得涂层的目测外观。

#### 对比例 I-1

通过与实施例 I-1 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是不使用对苯二酚葡萄糖苷。

#### 对比例 I-2

通过与实施例 I-2 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,用位阻胺光稳定剂(商标:CHINUBIN 144, 由 CIBA-GEIGY 制造)替代对苯二酚葡萄糖苷。

#### 对比例 I-3

通过与实施例 I-2 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,用苯并三唑紫外线吸收剂(商标:JF-77, 由 JOHOKU KAGAKU K. K. 制造)替代对苯二酚葡萄糖苷。

#### 测试

为评估在其上记录的油墨图像的颜色浓度,耐光性以及耐水性,对实施例 I-1 至 I-7 以及对比例 I-1 至 I-3 的喷墨记录片材进行测试。

通过下面的方法进行测试。

在测试中,通过使用喷墨打印机(商标:PM-750C, 由 EPSON 制造)对记录片材进行打印。

#### (1)记录图像的颜色浓度

利用黑色油墨,在每个记录片材上形成实心打印,并通过 Macbeth 反射颜色

浓度测试仪(RD-920 型, 由 Macbeth 制造)对实心打印的颜色浓度进行三次测量。计算出测量的颜色浓度数据的平均值。

#### (2)记录图像的耐光性

在每个记录片材上, 在 63℃, 50%RH 的条件下, 用利用氙灯的 FADE-OMETER(CI35F 型, 由 ATLAS ELECTRIC DEVICES CO. 制造), 使光泽纸形式的 ISO-400 图像(“高精度颜色数字标准图像数据, ISO/JIS-SCID”, 13 页, 图像名称:Fruit basket, 以及 14 页, 图像名称:Candle, 由 ZAIDANHOGIN NIPPON KIKAKU KYOKAI 出版)和打印图像经受连续褪色处理 50 小时。将测试的图像与原始图像进行对比, 并如下进行评估。

<u>等级</u>	<u>测试图像</u>
-----------	-------------

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 4 | 基本上没发现褪色。                 |
| 3 | 发现轻度褪色。实践中能使用。            |
| 2 | 以损失色彩平衡这样的程度发生褪色。实践中不能使用。 |
| 1 | 大量褪色并且将明显损失色彩平衡。          |

#### (3)记录图像的耐水性

在记录片材于大气环境中搁置 24 小时之后, 将一滴水置于图像上, 并在放置水后一分钟, 擦掉水滴。通过肉眼观察图像的水湿润部分, 以便对图像的耐水性作出如下的评估。

<u>等级</u>	<u>耐水性</u>
-----------	------------

- |   |                |
|---|----------------|
| 3 | 基本上没有除去图像中的油墨。 |
| 2 | 图像中的一部分油墨被除去。  |
| 1 | 油墨图像被完全除去。     |

测试结果列于表 1 中。

表 1

项目 实施例号		记录油墨图像		
		颜色浓度	耐光性	耐水性
实施例	I-1	1.30	3	2
	I-2	1.75	4	3
	I-3	2.45	4	3
	I-4	2.40	4	3
	I-5	2.45	3	3
	I-6	2.55	4	3
	I-7	2.50	3	2
对比例	I-1	1.25	1	2
	I-2	1.72	2	3
	I-3	1.70	2	3

表 1 清楚地表明:包含氢醌或氢醌衍生物的实施例 I-1 至 I-7 的喷墨记录片材使记录的油墨图像具有高的耐光性。

特别是在实施例 I-2 至 I-4 中,其中在记录片材中以 0.6 克/米<sup>2</sup>的含量包含作为氢醌衍生物的对苯二酚葡萄糖苷,记录油墨图像显示出很高的耐光性。

在实施例 I-2 至 I-6 中,其中除氢醌衍生物以外,使用颜料和/或阳离子树脂,所得到的油墨图像显示出高的颜料浓度和高的耐水性。尤其是在实施例 I-3 至 I-6 中,其中将粒径为 1 微米或更小的细小二氧化硅颗粒用作油墨吸收材料,所得到的油墨图像显示出优异的颜色浓度和高的鲜锐度。

在对比例 I-1 中,没有使用耐光性增强剂,所得到的油墨图像显示出很差的耐光性。

在对比例 I-2 和 I-3 中,其中使用了不是本发明的耐光性增强剂,所得到的油墨图像显示出不能令人满意的耐光性。

#### 实施例 II-1

通过使用刮条涂布机,用 5%重量的邻苯二酚-3-羧酸(化学试剂级)的水分散液对市售 PPC 纸页(定量为 64 克/米<sup>2</sup>的回用 PPC 纸页,由 FUJI XEROX K. K. 制造)的表面进行涂布,并进行干燥而生产喷墨记录纸页。在所得记录纸页中邻苯二酚-3-羧酸的干燥量为 0.3 克/米<sup>2</sup>。

### 实施例 II-2

通过使用刮条涂布机, 用 5% 重量的邻苯二酚-乙酸钠(化学试剂级)的水分散液对市售 PPC 纸页(定量为 64 克/米<sup>2</sup>的回用 PPC 纸页, 由 FUJI XEROX K. K. 制造)的表面进行涂布, 并进行干燥而生产喷墨记录纸页。在所得记录纸页中邻苯二酚-乙酸钠的干燥量为 0.3 克/米<sup>2</sup>。

### 实施例 II-3

通过使用刮条涂布机, 用 5% 重量的邻苯二酚-3, 6-二羧酸(化学试剂级)的水分散液对市售 PPC 纸页(定量为 64 克/米<sup>2</sup>的回用 PPC 纸页, 由 FUJI XEROX K. K. 制造)的表面进行涂布, 并进行干燥而生产喷墨记录纸页。在所得记录纸页中邻苯二酚-3, 6-二羧酸的干燥量为 0.3 克/米<sup>2</sup>。

### 实施例 II-4

通过使用刮条涂布机, 用 5% 重量的邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠(Tailon, 化学试剂级)的水分散液对市售 PPC 纸页(定量为 64 克/米<sup>2</sup>的回用 PPC 纸页, 由 FUJI XEROX K. K. 制造)的表面进行涂布, 并进行干燥而生产喷墨记录纸页。在所得记录纸页中邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠的干燥量为 0.3 克/米<sup>2</sup>。

### 实施例 II-5

通过使用刮条涂布机, 用具有如下所示组成的油墨接收层的含水涂布液对市售涂布纸页(商标: OK COAT, 由 OJI PAPER CO., LTD 制造)进行涂布而生产喷墨记录纸页, 以便形成干重量为 20 克/米<sup>2</sup>的喷墨接收层。

#### 用于油墨接收层的涂布液组成

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
平均二级粒径为 4.5 微米且平均初生粒径为 15nm 的非晶形二氧化硅 (商标: FINESIL X-45, 由 TOKUYAMA K. K. 制造)	100
甲硅烷基-改性的聚乙烯醇 (商标: PVA-R-1130, 由 K. K. KURARAY 制造)	35
阳离子树脂 (聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)	15
邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠	5

(Tailon, 化学试剂级)

该含水涂布液的固含量为 14%重量。

#### 实施例 II-6

按照实施例 II-5 的步骤制备喷墨记录纸页, 所不同的是, 按照下面的组成制备用于油墨接收层的含水涂布液。

##### 涂布液组成

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
硅溶胶 II-A	100
聚乙烯醇(商标:PVA-135H, 由 K. K. KURARAY 制造)	35
邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠	5

(Tailon, 化学试剂级)

该含水涂布液的固含量为 10%重量。

##### 硅溶胶 II-A 的制备

通过砂磨机对初生粒径为 11nm, 平均聚集粒径为 3 微米的合成非晶形二氧化硅(商标:NIPSIL HD-2, 由 NIPPON SILICA KOGYO K. K. 制造)进行粉碎和分散, 然后通过加压型均化器进一步地进行粉碎和分散, 并且重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均聚集粒径达到 70nm 为止, 从而制备包含 9%重量干含量非晶形二氧化硅的水分散体。

将 100 固体重量份的非晶形二氧化硅水分散体与 15 固体重量份包含聚二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子树脂(商标:PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI KOGYO K. K. 制造)混合, 从而增加分散体的粘度, 然后使分散体凝聚。使用砂磨机对所得到的凝聚物进行粉碎和分散, 并使用加压型均化器进一步进行粉碎和分散, 然后重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均粒径达到 470nm 为止。所得到的含水硅溶胶 II-A 的固含量为 10%干重量。

#### 实施例 II-7

按照与实施例 II-6 相同的步骤制备喷墨记录纸页, 不同之处如下。

在用于油墨接收层的涂布液中, 不含有邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠(Tailon)。

用所述含水涂布液在涂布纸页上形成涂层。然后利用刮条涂布机, 借助 6%重量的邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠的水溶液对涂层进行涂布, 并进行干燥, 从而

使邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠的干燥含量为 0.6 克/米<sup>2</sup>,而形成油墨接收层。

#### 实施例 II-8

按照与实施例 II-6 相同的步骤制备喷墨记录纸页,不同之处如下。

除了不含邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠以外,将与实施例 I-4 相同的用于油墨接收层的涂布液涂布至流延用基底的表面上,并通过刮条涂布机将 6%重量的邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠水溶液涂布至所得到的涂层上并进行干燥,从而使邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠包含在涂层中并形成于流延用基底上的油墨接收层的上层;其中所述的流延用基底由厚度为 50 微米且 Ra 为 0.02 微米的 PET 薄膜(商标:LUMILER T,由 TORAY INDUSTRIES INC. 制造)组成。

通过使用刮条涂布机,以 5 克/米<sup>2</sup>的固体量,将与上述相同的用于油墨接收层的不含邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠的涂布液涂布至定量为 127.9 克/米<sup>2</sup>的市售涂布纸(商标:OK COAT,由 OJI PAPER CO. 制造)的表面上,以便形成油墨接收层的下层,以如下方式将涂布纸页叠置到在 PET 薄膜表面上的涂层上,即使纸页上的涂层与 PET 薄膜上的涂层接触,对叠置复合材料进行干燥,并将 PET 薄膜从所得到的喷墨记录片材上剥离。

#### 对比例 II-1

将 PPC 纸页(定量为 64 克/米<sup>2</sup>的回用 PPC 纸页,由 FUJI XEROX 制造)用作喷墨记录纸页。

#### 对比例 II-2

按照与实施例 II-1 相同的步骤制备喷墨记录纸页,所不同的是,用苯并三唑紫外线吸收剂(商标:JF-77,由 JOHOKU KAGAKU K.K. 制造)替代邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠。

#### 对比例 II-3

按照与实施例 II-1 相同的步骤制备喷墨记录纸页,所不同的是,用间苯二酚(化学试剂级,由 KANTO KAGAKU K.K. 制造)替代邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠。

#### 对比例 II-4

按照与实施例 II-1 相同的步骤制备喷墨记录纸页,所不同的是,用位阻胺(商标:LA-57,由 ASAHI DENKAKO GYO K.K. 制造)替代邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠。

#### 对比例 II-5



按照与实施例 II-1 相同的步骤制备喷墨记录纸页, 所不同的是, 用磷钨酸 (化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造) 替代邻苯二酚-3, 5-二磺酸二钠。

### 测试

为评估在其上记录的油墨图像的颜色浓度和耐光性以及光泽度, 对实施例 II-1 至 II-8 以及对比例 II-1 至 II-5 的喷墨记录片材进行测试。

通过下面的方法进行测试。

在测试中, 通过使用喷墨打印机 (商标: PM-750C, 由 EPSON 制造) 对记录片材进行打印。

#### (1) 记录图像的颜色浓度

利用黑色油墨, 在每个记录片材上形成实心打印, 并通过 Macbeth 反射颜色浓度测试仪 (RD-920 型, 由 Macbeth 制造) 对实心打印的颜色浓度进行三次测量。计算出测量的颜色浓度数据的平均值。

#### (2) 记录图像的耐光性

在每个记录片材上, 在 63℃, 50%RH 的条件下, 用利用氙灯的 FADE-OMETER (CI35F 型, 由 ATLAS ELECTRIC DEVICES CO. 制造), 使光泽纸形式的 ISO-400 图像 (“高精度颜色数字标准图像数据, ISO/JIS-SCID”, 13 页, 图像名称: Fruit basket, 以及 14 页, 图像名称: Candle, 由 ZAIDANHOGIN NIPPON KIKAKU KYOKAI 出版) 和打印图像经受连续褪色处理 50 小时。将测试的图像与原始图像进行对比, 并如下进行评估。

<u>等级</u>	<u>测试图像</u>
-----------	-------------

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 4 | 基本上没发现褪色。                 |
| 3 | 发现轻度褪色。实践中能使用。            |
| 2 | 以损失色彩平衡这样的程度发生褪色。实践中不能使用。 |
| 1 | 大量褪色并且将明显损失色彩平衡。          |

#### (3) 光泽度

通过 NIPPON DENSHOKUKOGYO K. K. 制造的光泽度计, 根据 JIS Z 8741, 对每个记录片材的表面的 75 度镜面整饰表面光泽度进行测量。

测试结果列于表 2 中。

表 2

实施例号	项目	记录的油墨图像		75 度 光泽度
		颜色浓度	耐光性	
实施例	II-1	1.30	3	10>
	II-2	1.27	3	10>
	II-3	1.29	3	10>
	II-4	1.31	4	10>
	II-5	1.76	4	10>
	II-6	2.42	4	50
	II-7	2.40	4	46
	II-8	2.51	4	68
对比例	II-1	1.28	1	10>
	II-2	1.25	2	10>
	II-3	1.30	2	10>
	II-4	1.24	2	10>
	II-5	1.26	2	10>

表 2 表明:在包含邻苯二酚衍生物的记录片材上记录的油墨图像显示出高的耐光性。尤其是邻苯二酚-3,5-二磺酸盐将使记录的油墨图像显示出优异的耐光性。

#### 实施例 III-1

借助使用刮条涂布机,用 10%重量由 *p*-羟基苯磺酸钠(化学试剂级,由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)组成的耐光性增强剂的水溶液对市售 PPC 纸页(不含磨木浆的平面复印纸页)的表面进行涂布,并进行干燥,而制备喷墨记录纸页。耐光性增强剂在所得到的记录片材中的干含量为 0.3 克/米<sup>2</sup>。

#### 实施例 III-2

通过使用口模式涂布机,用具有如下组成且固含量为 7%的涂布液对定量为 127.9 克/米<sup>2</sup>的市售涂布纸页(商标:OK COAT,由 OJI PATER CO., LTD. 制造)的表面进行涂布,并进行干燥,以便在纸页上形成油墨接收层。所得到的油墨接

收层的干重量为 20 克/米<sup>2</sup>。

#### 涂布液组成

(总固含量:7%重量)

#### 组分

#### 干重量份

非晶形二氧化硅

100

(商标:FINESIL X-45, 由 TOKUYAMA

K. K. 制造, 平均聚集粒径:4.5 微米)

甲硅烷基-改性的聚乙烯醇

35

(商标:PVA-R-1130, 由 K. K. KURARAY 制造)

阳离子树脂

15

(聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标:

PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)

p-羟基苯磺酸钠

5

(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)

#### 实施例 III-3

通过与实施例 III-2 相同的步骤制备喷墨记录纸, 所不同的是, 通过下列步骤制备用于油墨接收层的涂布液。

#### 涂布液组成

(总固含量:7%重量)

#### 组分

#### 干重量份

硅溶胶 III-A

100

聚乙烯醇

35

(商标:PVA-135H, 由 K. K. KURARAY 制造)

p-羟基苯磺酸钠

5

(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)

#### 硅溶胶 III-A 的制备

通过砂磨机对初生粒径为 11nm, 平均聚集粒径为 3 微米的合成非晶形二氧化硅(商标:NIPSIL HD-2, 由 NIPPON SILICA KOGYO K. K. 制造)进行粉碎和分散, 然后通过加压型均化器进一步地进行粉碎和分散, 并且重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均聚集粒径达到 70nm 为止, 从而制备

包含 8%重量干含量非晶形二氧化硅的水分散体。

将 100 固体重量份的非晶形二氧化硅水分散体与 15 固体重量份包含聚二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子树脂(商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI KOGYO K. K. 制造)混合, 从而增加分散体的粘度, 然后使分散体凝聚。使用砂磨机对所得到的凝聚物进行粉碎和分散, 并使用加压型均化器进一步进行粉碎和分散, 然后重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均粒径达到 490nm 为止。所得到的含水硅溶胶 III-A 的固含量为 9%干重量。

#### 实施例 III-4

通过与实施例 I-3 相同的步骤制备喷墨记录纸, 不同之处如下。

在形成油墨接收层时, 涂布液不含  $p$ -羟基苯磺酸钠。通过使用刮条涂布机对所得到的油墨接收层用 10%重量  $p$ -羟基苯磺酸钠水溶液(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)进行涂布并干燥, 从而使  $p$ -羟基苯磺酸钠在喷墨记录片材中的干含量为 1.0 克/米<sup>2</sup>。

#### 实施例 III-5

通过与实施例 III-3 相同的步骤生产喷墨记录片材, 所不同的是, 用 2-萘酚-3, 6-二磺酸二钠(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造并称之为“R 酸二钠盐”)替代  $p$ -羟基苯磺酸钠。

#### 实施例 III-6

通过下面的步骤生产喷墨记录片材。

通过使用刮条涂布机, 将包含 100 重量份硅溶胶 III-A 和 35 重量份聚乙烯醇(商标: PVA-135H, 由 KURARAY K. K. 制造)并且固含量为 7%重量的含水涂布液涂布至流延用基底的表面上, 并进行干燥, 从而形成干重量为 20 克/米<sup>2</sup>的涂层; 其中所述基底由厚度为 50 微米的 PET 薄膜(商标: LUMILER T, 由 TORAY INDUSTRIES INC. 制造)组成。通过使用刮条涂布机, 用 10%重量  $p$ -羟基苯磺酸钠水溶液对涂层进行涂布, 并进行干燥, 从而使  $p$ -羟基苯磺酸钠在涂层中的干重量为 1.0 克/米<sup>2</sup>, 并形成油墨接收层的上层。

以 10 克/米<sup>2</sup>的固体量, 将与上述相同的涂布液涂布至定量为 127.9 克/米<sup>2</sup>的市售涂布纸(商标: OK COAT, 由 OJI PAPER CO. 制造)的表面上, 以如下方式将涂布纸叠置到在 PET 薄膜表面上的涂层上, 即使纸页上的涂层与 PET 薄膜上的涂层接触, 对叠置复合材料进行干燥, 并将 PET 薄膜从所得到的喷墨记录片材上剥

离。

### 实施例 III-7

通过下面的步骤生产喷墨记录纸。

用下面的方法制备用于载体片材的树脂涂布的纸页。

以 2:8 的混合重量比将针叶木漂白硫酸盐浆 (NBKP, 打浆至根据 JIS P8121 测量的加拿大标准游离度 (CSF) 为 300 毫升) 和阔叶木漂白硫酸盐浆 (LBKP, 打浆至 CSF 为 350 毫升) 混合, 由该混合物制备固含量为 0.5% 重量的含水纸浆液。以纸浆液中纸浆绝干总重量计, 向该纸浆液中添加 2.0% 重量的阳离子淀粉, 0.4% 重量的烷基乙烯酮二聚体, 0.1% 重量的阴离子聚丙烯酰胺树脂和 0.7% 重量的聚酰胺聚胺表氯醇树脂, 并对混合浆液进行充分搅拌, 以便使固体组分均匀地分散于含水浆液中。

利用长网造纸机, 干燥器, 施胶压榨机, 以及压光机, 使含有上述组分的含水纸浆液经受成纸步骤, 以便生产定量为 180 克/米<sup>2</sup>, 松密度为 1.0 克/厘米<sup>3</sup>的纸页。在施胶步骤中, 将 25 毫升施胶液施加至纸页的每个表面上, 所述施胶液是通过加热溶解羧基改性的聚乙烯醇和氯化钠以 2:1 混合重量比的混合物于水中而生产的, 并且固体浓度为 5% 重量。

对纸页的两面进行电晕放电处理, 然后通过熔融温度为 320℃ 的熔融挤塑机的 T-模头, 将如下所述的聚烯烃组合物 (1) 以 25 克/米<sup>2</sup> 的用量涂布至纸页的毛毡侧表面上, 并将如下所述的聚烯烃组合物 (2) 以 25 克/米<sup>2</sup> 的用量涂布至纸页的成形网侧表面上, 然后, 通过冷却辊的镜面整饰的圆周表面使熔融涂布层进行冷却固化, 从而制得载体片材。

#### 聚烯烃树脂组合物 (1)

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
长链 (long) 线性低密度聚乙烯树脂 (密度: 0.926 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数: 20 克/10 分钟)	35
低密度聚乙烯树脂 (密度: 0.919 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数: 2 克/10 分钟)	50
锐钛矿型二氧化钛 (商标: A-220, 由 ISHIHARA SANGYO K. K. 制造)	15
硬脂酸锌	0.1

抗氧剂(商标:IRGANOX 1010, 由 CIBA-GEIGY 制造) 0.03

群青 0.09

(BLUISH ULTRAMARINE No. 2000,

由 DAIICHI KASEI K. K. 制造)

荧光增白剂(商标:UNITEX OB, 由 CIBA-GEIGY 制造) 0.3

### 聚烯烃树脂组合物(2)

#### 组分

#### 干重量份

高密度聚乙烯树脂

65

(密度:0.954 克/厘米<sup>3</sup>, 熔体指数:20 克/10 分钟)

低密度聚乙烯树脂

35

(密度:0.924 克/厘米<sup>3</sup>, 熔体指数:4 克/10 分钟)

注:在聚烯烃树脂组合物(1)中, 用抗氧剂来防止聚乙烯树脂在熔融挤出步骤期间的氧化, 并用群青和荧光增白剂赋予该树脂组合物以上蓝作用和表观增白作用, 并改善所得涂层的目测外观。

制备具有如下所示组成的涂布液。

#### 油墨接收层的涂布液组成

#### 组分

#### 干重量份

聚乙烯醇

100

(商标:PVA 420, 由 K. K. KURARAY 制造)

甲基硅烷基-改性的聚乙烯醇

35

(商标:PVA-R-1130, 由 K. K. KURARAY 制造)

阳离子树脂

15

(聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标:

PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)

磺基水杨酸钠

5

(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)

该涂布液的固含量为 7%重量。

通过使用口模式涂布机, 将该涂布液涂布至树脂涂布纸页的表面上, 从而形成干重量为 20 克/米<sup>2</sup>的油墨接收层。由此得到了喷墨记录纸页。

#### 对比例 III-1

通过与实施例 III-2 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是不使用p-羟基苯磺酸钠。

#### 对比例 III-2

通过与实施例 III-2 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,用丹宁酸(化学试剂级,由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)替代p-羟基苯磺酸钠。

#### 对比例 III-3

通过与实施例 III-2 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,用苯磺酸钠(化学试剂级,由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)替代p-羟基苯磺酸钠。

#### 测试

为评估在其上记录的油墨图像的颜色浓度,耐光性以及耐水性,对实施例 III-1 至 III-7 以及对比例 III-1 至 III-3 的喷墨记录片材进行测试。

通过下面的方法进行测试。

在测试中,通过使用喷墨打印机(商标:PM-750C,由 EPSON 制造)对记录片材进行打印。

#### (1)记录图像的颜色浓度

利用黑色油墨,在每个记录片材上形成实心打印,并通过 Macbeth 反射颜色浓度测试仪(RD-920 型,由 Macbeth 制造)对实心打印的颜色浓度进行三次测量。计算出测量的颜色浓度数据的平均值。

#### (2)记录图像的耐光性

在每个记录片材上,在 63℃,50%RH 的条件下,用利用氙灯的 FADE-METER(CIII35F 型,由 ATLAS ELECTRIC DEVICES CO. 制造),使光泽纸形式的 IIISO-400 图像(“高精度颜色数字标准图像数据,IIISO/JIIS-SCIID”,13 页,图像名称:Fruit basket,以及 14 页,图像名称:Candle,由 ZAIIDANHOIIN NIIPPON KIIKAKU KYOKAI 出版)和打印图像经受连续褪色处理 50 小时。将测试的图像与原始图像进行对比,并如下进行评估。

#### 等级      测试图像

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 4 | 基本上没发现褪色。                 |
| 3 | 发现轻度褪色。实践中能使用。            |
| 2 | 以损失色彩平衡这样的程度发生褪色。实践中不能使用。 |
| 1 | 大量褪色并且将明显损失色彩平衡。          |

### (3) 记录图像的耐水性

在记录片材于大气环境中搁置 24 小时之后,将一滴水置于图像上,并在放置水后一分钟,擦掉水滴。通过肉眼观察图像的水湿润部分,以便对图像的耐水性作出如下的评估。

等级	耐水性
3	基本上没有除去图像中的油墨。
2	图像中的一部分油墨被除去。
1	油墨图像被完全除去。

测试结果列于表 3 中。

表 3

项目 实施例号		记录油墨图像		
		颜色浓度	耐光性	耐水性
实施例	III-1	1.29	4	2
	III-2	1.73	4	3
	III-3	2.40	4	3
	III-4	2.35	4	3
	III-5	2.40	3	3
	III-6	2.50	4	3
	III-7	2.45	4	2
对比例	III-3	1.78	1	2
	III-2	1.72	2	3
	III-3	1.70	2	3

表 3 清楚地表明:包含至少有一个磺酸盐基团的苯酚化合物的实施例 III-1 至 III-7 的喷墨记录片材能使记录的油墨图像显示出高的耐光性。特别是,在其中将苯酚磺酸盐或磺基水杨酸盐用作至少有一个磺酸盐基团的苯酚化合物的实施例 III-1 至 III-4, III-6 和 III-7 中,耐光性十分优异。此外,在其中除了耐光性增强剂以外还使用颜料和阳离子树脂的实施例 III-2 至 III-6 中,所得到的喷墨记录片材能使在其上记录的油墨图像显示出高的颜色浓度和高的耐水性。在这些实施例中,在其中颜料包含粒径为 1 微米或更小的细小二氧化硅颗粒的实施例 III-3 至 III-6 中,记录的油墨图像显示出增强的鲜锐度。



在其中没有使用耐光性增强剂的对比例 III-1 中,记录的油墨图像显示出差的耐光性。另外,在其中使用除本发明以外的耐光性增强剂的对比例 III-2 和 III-3 中,所得到的油墨图像显示出不令人满意的耐光性。

#### 实施例 IV-1

用具有如下组成的含水施胶压榨液对市售 PPC 纸页(不含磨木浆的照相纸)进行施胶压榨,并进行干燥,从而使该纸页浸有干重量为  $0.5 \text{ 克/米}^2$  的施胶压榨液。

#### 施胶压榨液组成

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠 (Tailon, 化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K., 制造)	40
氯化钙(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K., 制造)	60
该施胶压榨液的固含量为 5%重量。	
将该施胶压榨纸页用作喷墨记录片材。	

#### 实施例 IV-2

通过使用口模式涂布机,用具有如下组成的涂布液对定量为  $127.9 \text{ 克/米}^2$  的市售涂布纸页(商标:OK COAT, 由 OJI PATER CO., LTD. 制造)的表面进行涂布,并进行干燥,以便在纸页上形成油墨接收层。所得到的油墨接收层的干重量为  $20 \text{ 克/米}^2$ 。

#### 涂布液组成

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
非晶形二氧化硅 (商标:FINESIL X-45, 由 TOKUYAMA K. K. 制造, 平均聚集粒径:4.5 微米)	100
甲硅烷基-改性的聚乙烯醇 (商标:PVA-R-1130, 由 K. K. KURARAY 制造)	35
阳离子树脂 (聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)	15
p-羟基苯磺酸钠	2

(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)

氯化钙(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K., 制造) 2

该涂布液的固含量为 7%重量。

### 实施例 IV-3

通过使用口模式涂布机, 用具有如下组成的涂布液对定量为  $127.9 \text{ 克/米}^2$  的市售涂布纸页(商标: OK COAT, 由 OJI PATER CO., LTD. 制造)进行涂布, 并进行干燥, 而生产喷墨记录纸页, 以便在纸页上形成干重量为  $20 \text{ 克/米}^2$  的油墨接收层。

#### 涂布液组成

(总固含量: 7%重量)

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
硅溶胶 IV-A	100
聚乙烯醇	35
(商标: PVA-135H, 由 K. K. KURARAY 制造)	
p-羟基苯磺酸钠	8
(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)	
氯化钙(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K., 制造)	8

#### 硅溶胶 IV-A 的制备

通过砂磨机对初生粒径为 11nm, 平均聚集粒径为 3 微米的合成非晶形二氧化硅(商标: NIPSIL HD-2, 由 NIPPON SILICA KOGYO K. K. 制造)进行粉碎和分散, 然后通过加压型均化器进一步地进行粉碎和分散, 并且重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均聚集粒径达到 70nm 为止, 从而制备包含 8%重量干含量非晶形二氧化硅的水分散体。

将 100 固体重量份的非晶形二氧化硅水分散体与 15 固体重量份包含聚二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子树脂(商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI KOGYO K. K. 制造)混合, 从而增加分散体的粘度, 然后使分散体凝聚。使用砂磨机对所得到的凝聚物进行粉碎和分散, 并使用加压型均化器进一步进行粉碎和分散, 然后重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均粒径达到 490nm 为止。所得到的含水硅溶胶 IV-A 的固含量为 9%干重量。

### 实施例 IV-4

通过如下步骤制备喷墨记录片材。

除将p-羟基苯磺酸钠的用量从8重量份改成6重量份并将氯化钙的用量从8重量份改成6重量份以外,通过使用刮条涂布机,将与实施例IV-3相同的涂布液涂布至流延用基底的表面上,并进行干燥,从而形成干重量为20克/米<sup>2</sup>的涂层,形成油墨接收层的外层;其中所述基底由厚度为50微米的PET薄膜(商标:LUMILER T,由TORAY INDUSTRIES INC.制造)组成。

以10克/米<sup>2</sup>的固体量,将与上述相同的涂布液涂布至定量为127.9克/米<sup>2</sup>的市售涂布纸(商标:OK COAT,由OJI PAPER CO.制造)的表面上,以如下方式将涂布纸叠置到在PET薄膜表面上的涂层上,即使纸页上的涂层与PET薄膜上的涂层接触,对叠置复合材料进行干燥,并将PET薄膜从所得喷墨记录片材上剥离。

#### 实施例 IV-5

通过使用与实施例IV-3相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,在制备涂布液时,没有使用p-羟基苯磺酸钠和氯化钙,并且在该涂布液形成在纸页上之后,将包含50重量份磺基水杨酸(化学试剂级,由KANTO KAGAKU K. K.制造)和50重量份氯化镁(化学试剂级,由KANTO KAGAKU K. K.制造)且总固含量为20%重量的水溶液施加至涂层表面上并进行干燥,从而使该水溶液以1.0克/米<sup>2</sup>的干重量浸入最终的喷墨记录片材中。

#### 实施例 III-6

以与实施例IV-3相同的步骤制备喷墨记录纸页,所不同的是,p-羟基苯磺酸钠被氢醌(化学试剂级,由KANTO KAGAKU K. K.制造)替代。

#### 实施例 IV-7

通过下面的步骤生产喷墨记录纸。

用下面的方法制备用于载体片材的树脂涂布的纸页。

以2:8的混合重量比将针叶木漂白硫酸盐浆(NBKP,打浆至根据JIS P8121测量的加拿大标准游离度(CSF)为300毫升)和阔叶木漂白硫酸盐浆(LBKP,打浆至CSF为350毫升)混合,由该混合物制备固含量为0.5%重量的含水纸浆液。以纸浆液中纸浆绝干总重量计,向该纸浆液中添加2.0%重量的阳离子淀粉,0.4%重量的烷基乙烯酮二聚体,0.1%重量的阴离子聚丙烯酰胺树脂和0.7%重量的聚酰胺聚胺表氯醇树脂,并对混合浆液进行充分搅拌,以便使固体组分

均匀地分散于含水浆液中。

利用长网造纸机, 干燥器, 施胶压榨机, 以及压光机, 使含有上述组分的含水纸浆液经受成纸步骤, 以便生产定量为 180 克/米<sup>2</sup>, 松密度为 1.0 克/厘米<sup>3</sup>的纸页。在施胶步骤中, 将 25 毫升施胶液施加至纸页的每个表面上, 所述施胶液是通过加热溶解羧基改性的聚乙烯醇和氯化钠以 2:1 混合重量比的混合物于水中而生产的, 并且固体浓度为 5% 重量。

对纸页的两面进行电晕放电处理, 然后通过熔融温度为 320℃ 的熔融挤塑机的 T-模头, 将如下所述的聚烯烃组合物 (1) 以 25 克/米<sup>2</sup> 的用量涂布至纸页的毛毡侧表面上, 并将如下所述的聚烯烃组合物 (2) 以 25 克/米<sup>2</sup> 的用量涂布至纸页的成形网侧表面上, 然后, 通过冷却辊的镜面整饰的圆周表面使熔融涂布层进行冷却固化, 从而制得载体片材。

#### 聚烯烃树脂组合物 (1)

##### 组分

##### 干重量份

长链 (long) 线性低密度聚乙烯树脂 (密度: 0.926 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数: 20 克/10 分钟)	35
低密度聚乙烯树脂 (密度: 0.919 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数: 2 克/10 分钟)	50
锐钛矿型二氧化钛 (商标: A-220, 由 ISHIHARA SANGYO K. K. 制造)	15
硬脂酸锌	0.1
抗氧化剂 (商标: IRGANOX 1010, 由 CIBA-GEIGY 制造)	0.03
群青 (BLUISH ULTRAMARINE No. 2000, 由 DAIICHI KASEI K. K. 制造)	0.09
荧光增白剂 (商标: UNITEX OB, 由 CIBA-GEIGY 制造)	0.3

#### 聚烯烃树脂组合物 (2)

##### 组分

##### 干重量份

高密度聚乙烯树脂 (密度: 0.954 克/厘米 <sup>3</sup> , 熔体指数: 20 克/10 分钟)	65
低密度聚乙烯树脂	35

(密度:0.924 克/厘米<sup>3</sup>, 熔体指数:4 克/10 分钟)

注:在聚烯烃树脂组合物(1)中,用抗氧剂来防止聚乙烯树脂在熔融挤出步骤期间的氧化,并用群青和荧光增白剂赋予该树脂组合物以上蓝作用和表观增白作用,并改善所得涂层的目测外观。

制备具有如下所示组成的涂布液。

油墨接收层的涂布液组成

<u>组分</u>	<u>千重量份</u>
聚乙烯醇	100
(商标:PVA 420, 由 K. K. KURARAY 制造)	
甲基硅烷-改性的聚乙烯醇	35
(商标:PVA-R-1130, 由 K. K. KURARAY 制造)	
阳离子树脂	15
(聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)	
p-羟基苯磺酸钠	2
(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)	
磷酸二氢钠	2
(化学试剂级, 由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)	

该涂布液的固含量为 7%重量。

通过使用口模式涂布机,将该涂布液涂布至树脂涂布纸页的表面上,从而形成干重量为 20 克/米<sup>2</sup>的油墨接收层。

由此得到了喷墨记录纸页。

实施例 IV-8

以与实施例 IV-3 相同的步骤制备喷墨记录纸页,所不同的是,在制备涂布液中,p-羟基苯磺酸钠被水杨酸钠(化学试剂级,由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)替代,氯化钙被磷酸二氢钠替代。

对比例 IV-1

通过与实施例 IV-3 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,在涂布液中,不含p-羟基苯磺酸钠和氯化钙。

对比例 IV-2

通过与实施例 IV-3 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,在涂布液中,不含p-羟基苯磺酸钠,氯化钙的含量改成 16 重量份。

#### 对比例 IV-3

通过与实施例 IV-3 相同的步骤生产喷墨记录片材,所不同的是,在涂布液中,不含p-羟基苯磺酸钠和氯化钙,而位阻胺光稳定剂(商标:TINUBIN 144,由 CIBA-GEIGY 制造)的含量为 16 重量份。

#### 测试

为评估在其上记录的油墨图像的颜色浓度,耐光性以及耐水性,对实施例 IV-1 至 IV-8 以及对比例 IV-1 至 IV-3 的喷墨记录片材进行测试。

通过下面的方法进行测试。

在测试中,通过使用喷墨打印机(商标:PM-750C,由 EPSON 制造)对记录片材进行打印。

##### (1)记录图像的颜色浓度

利用黑色油墨,在每个记录片材上形成实心打印,并通过 Macbeth 反射颜色浓度测试仪(RD-920 型,由 Macbeth 制造)对实心打印的颜色浓度进行三次测量。计算出测量的颜色浓度数据的平均值。

##### (2)记录图像的耐光性

在每个记录片材上,在 63℃,50%RH 的条件下,用利用氙灯的 FADE-METER(CIII35F 型,由 ATLAS ELECTRIC DEVICES CO. 制造),使光泽纸形式的 IIISO-400 图像(“高精度颜色数字标准图像数据,IIISO/JIIS-SCIID”,13 页,图像名称:Fruit basket,以及 14 页,图像名称:Candle,由 ZAIIDANHOIIN NIIPPON KIIKAKU KYOKAI 出版)和打印图像经受连续褪色处理 50 小时。将测试的图像与原始图像进行对比,并如下进行评估。

#### 等级      测试图像

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 5 | 基本上没发现褪色。                 |
| 4 | 发现轻度褪色。                   |
| 3 | 褪色且色彩平衡轻度损失。              |
| 2 | 以损失色彩平衡这样的程度发生褪色。实践中不能使用。 |
| 1 | 大量褪色并且将明显损失色彩平衡。          |

##### (3)记录图像的耐水性

在记录片材于大气环境中搁置 24 小时之后,将一滴水置于图像上,并在放置水后一分钟,擦掉水滴。通过肉眼观察图像的水湿润部分,以便对图像的耐水性作出如下的评估。

- | 等级 | 耐水性            |
|----|----------------|
| 3  | 基本上没有除去图像中的油墨。 |
| 2  | 图像中的一部分油墨被除去。  |
| 1  | 油墨图像被完全除去。     |

测试结果列于表 4 中。

表 4

实施例号 \ 项目		记录油墨图像		
		颜色浓度	耐光性	耐水性
实施例	IV-1	1.28	5	2
	IV-2	1.72	4	3
	IV-3	2.20	5	3
	IV-4	2.36	5	3
	IV-5	2.28	5	3
	IV-6	2.18	4	3
	IV-7	2.10	4	2
	IV-8	2.14	3	3
对比例	IV-1	2.35	1	3
	IV-2	2.10	2	3
	IV-3	2.05	2	3

表 4 清楚地表明:其中包含无机盐和苯酚化合物的实施例 IV-1 至 IV-8 能使其上记录的油墨图像显示出优异的耐光性。特别是,在其中包含带磷酸盐基团的苯酚化合物和 / 或无机二价或多价金属盐的实施例 IV-1 至 IV-7 记录片材上,记录的油墨图像将显示出优异的耐光性。另外在其中除耐光性增强剂以外还包含颜料和阳离子树脂的实施例 IV-2 至 IV-8 的记录片材上,记录的油墨图像显示出高的颜色浓度和高的耐水性。

尤其是,在其中作为颜料包含粒径为 1 微米的细二氧化硅颗粒的实施例 IV-3 至 IV-8 中,在最终记录片材上记录的油墨图像显示出很高的颜色浓度和鲜锐度。

在不含耐光性增强剂的对比例 IV-1 的记录片材中,记录的油墨图像显示出差的耐光性。

在只含无机盐的对比例 IV-2 的记录片材中,记录的油墨图像显示出不能令人满意的耐光性。

在对比例 IV-3 的记录片材中,位阻胺光稳定剂对于记录油墨图像的耐光性增强作用是不够的并且不能令人满意。

在实施例 V-1 至 V-9 和对比例 V-1 至 V-2 中,使用下面的材料。所述材料通过列于下面的步骤进行制备。

#### (1) 载体片材 V-1

通过下列步骤制备载体片材 V-1。

以 2:8 的混合重量比将针叶木漂白硫酸盐浆(NBKP,打浆至根据 JIS P8121 测量的加拿大标准游离度(CSF)为 300 毫升)和阔叶木漂白硫酸盐浆(LBKP,打浆至 CSF 为 350 毫升)混合,由该混合物制备固含量为 0.5%重量的含水纸浆液。以纸浆液中纸浆绝干总重量计,向该纸浆液中添加 2.0%重量的阳离子淀粉,0.4%重量的烷基乙烯酮二聚体,0.1%重量的阴离子聚丙烯酰胺树脂和 0.7%重量的聚酰胺聚胺表氯醇树脂,并对混合浆液进行充分搅拌,以便使固体组分均匀地分散于含水浆液中。

利用长网造纸机,干燥器,施胶压榨机,以及压光机,使含有上述组分的含水纸浆液经受成纸步骤,以便生产定量为 157 克/米<sup>2</sup>,松密度为 1.0 克/厘米<sup>3</sup>的纸页。在施胶步骤中,将总量为 25 毫升的施胶液施加至纸页的两个表面上,所述施胶液是通过加热溶解羧基改性的聚乙烯醇和氯化钠以 2:1 混合重量比的混合物于水中而生产的,并且固体浓度为 5%重量。

由此得到了载体纸页 V-1。

#### (2) 载体片材 V-2

对载体纸页 V-1 的两面进行电晕放电处理,然后通过熔融温度为 320℃的熔融挤塑机的 T-模头,将含有如下所述组分并通过用班伯里混炼机进行混合分散而制备的聚烯烃组合物(1)(形成面层的树脂组合物)以 25 克/米<sup>2</sup>的用量涂布



至纸页的毛毡侧表面上,并将含有如下所述组分并通过用班伯里混炼机进行混合分散而制备的聚烯烃组合物(2)(形成背层的树脂组合物)以20克/米<sup>2</sup>的用量涂布至纸页的成形网侧表面上,然后,通过冷却辊的镜面整饰的圆周表面使熔融涂布层进行冷却固化,从而制得载体片材。

#### 聚烯烃树脂组合物(1)

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
长链(long)线性低密度聚乙烯树脂 (密度:0.926克/厘米 <sup>3</sup> ,熔体指数:20克/10分钟)	35
低密度聚乙烯树脂 (密度:0.919克/厘米 <sup>3</sup> ,熔体指数:2克/10分钟)	50
锐钛矿型二氧化钛 (商标:A-220,由ISHIHARA SANGYO K. K. 制造)	15
硬脂酸锌	0.1
抗氧剂(商标:IRGANOX 1010,由CIBA-GEIGY 制造)	0.03
群青 (BLUISH ULTRAMARINE No. 2000, 由DAIICHI KASEI K. K. 制造)	0.09
荧光增白剂(商标:UNITEX OB,由CIBA-GEIGY 制造)	0.3

#### 聚烯烃树脂组合物(2)

<u>组分</u>	<u>干重量份</u>
高密度聚乙烯树脂 (密度:0.954克/厘米 <sup>3</sup> ,熔体指数:20克/10分钟)	65
低密度聚乙烯树脂 (密度:0.924克/厘米 <sup>3</sup> ,熔体指数:4克/10分钟)	35

注:在聚烯烃树脂组合物(1)中,用抗氧剂来防止聚乙烯树脂在熔融挤出步骤期间的氧化,并用群青和荧光增白剂赋予该树脂组合物以上蓝作用和表观增白作用,并改善所得涂层的目测外观。

#### (3)硅溶胶 V-A

通过砂磨机对初生粒径为11nm,平均聚集粒径为3微米的合成非晶形二氧化硅(商标:NIPSIL HD-2,由NIPPON SILICA KOGYO K. K. 制造)进行粉碎和分

散,然后通过加压型均化器进一步地进行粉碎和分散,并且重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤,直至平均聚集(二级)粒径达到 500nm 为止,从而制备包含 8%重量干含量非晶形二氧化硅的水分散体。

当将 100 固体重量份的非晶形二氧化硅水分散体与 15 固体重量份包含聚二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子树脂(商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)混合时, 聚集粒子的粒径将增加, 分散体的粘度将增加, 然后分散体将凝聚。使用砂磨机对所得到的凝聚物进行粉碎和分散, 并使用加压型均化器进一步进行粉碎和分散, 然后重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至平均粒径达到 150nm 为止。所得到的水分散体的固含量为 9%干重量。

#### (4) 硅溶胶 V-B

通过使用砂磨机, 对包含许多平均粒径为 3 微米的聚集(二级)粒子且每个聚集粒子由许多初生粒径为 16nm 且相互聚集在一起的初生粒子组成的合成非晶形二氧化硅(商标: NIPSIL-LP, 由 NIPPON SHIRICA KOGYO K. K. 制造)进行粉碎和分散, 然后通过加压型均化器进一步地进行粉碎和分散, 并且重复通过砂磨机和加压型均化器的粉碎和分散步骤, 直至聚集(二级)粒子的平均粒径达到 500nm 为止。所得到的二氧化硅水分散体的固含量为 9%重量。

#### 实施例 V-1

通过在水中溶解 100 重量份聚乙烯醇(商标: PVA-224, 由 KURARAY K. K. 制造, 聚合度为 2400, 皂化度为 88%) 并与 10 重量份阳离子树脂(聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造), 5 重量份偏磷酸钠(由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)和 10 重量份邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠混合而制备含水涂布液。

将该涂布液涂布至载体片材 V-2 的表面上, 并进行干燥, 以形成干重量为 10 克/米<sup>2</sup>的油墨接收层。

由此得到了本发明的喷墨记录材料。

#### 实施例 V-2

通过将 100 重量份硅溶胶 V-A 与 35 重量份聚乙烯醇(商标: PVA-135H, 由 KURARAY K. K. 制造, 聚合度为 3500, 皂化度为 99%或更高), 5 重量份二水合磷酸二氢钠(由 KANTO KAGAKU K. K. 制造), 10 重量份阳离子树脂(聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造), 和 5 重量份氢醌- $\beta$ -D-

葡糖苷(由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)混合而制备含水涂布液。该含水涂布液的固含量为 7%重量。

将该涂布液涂布至载体片材 V-2 的表面上, 并进行干燥, 以形成干重量为 20 克/米<sup>2</sup>的油墨接收层。

由此得到了本发明的喷墨记录材料。

#### 实施例 V-3

通过将 100 重量份硅溶胶 V-A 与 30 重量份聚乙烯醇(商标:PVA-104H, 由 KURARAY K. K. 制造, 聚合度为 4000, 皂化度为 99%或更高), 10 重量份阳离子树脂(聚二烯丙基二甲基氯化铵, 商标:PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造), 和 5 重量份偏磷酸钠(由 KANTO KAGAKU K. K. 制造)混合而制备含水涂布液。该含水涂布液的固含量为 8%重量。

将该涂布液涂布至流延用基底表面上, 并进行干燥, 从而形成干重量为 10 克/米<sup>2</sup>的涂层; 其中所述的流延用基底由厚度为 38 微米且 Ra 为 0.02 微米的 PET 薄膜(商标:LUMILER T, 由 TORAY INDUSTRIES INC. 制造)组成。用包含 100 重量份苯酚磺酸钠和 60 重量份磷酸二氢钠二水合物的水溶液对涂层进行涂布, 并进行干燥, 从而使苯酚磺酸钠和磷酸二氢钠二水合物在涂层中的含量为 1.5 克/米<sup>2</sup>干重量, 从而形成油墨接收层的上层。

以 15 克/米<sup>2</sup>的固体量, 将包含 35 重量份聚乙烯醇(商标:PVA-140H, 由 KURARAY K. K. 制造)和 100 重量份硅溶胶 V-B, 固含量为 8%重量的含水涂布液涂布至载体片材 V-1 的表面上, 以如下方式将涂布纸叠置到在 PET 薄膜表面上的涂层上, 即使纸页上的涂层与 PET 薄膜上的涂层接触, 对叠置复合材料进行干燥, 并将 PET 薄膜从所得到喷墨记录片材上剥离。

#### 实施例 V-4

通过与实施例 V-3 相同的步骤生产喷墨记录材料, 所不同的是, 用三聚磷酸钠替代磷酸二氢钠二水合物。

#### 实施例 V-5

通过与实施例 V-3 相同的步骤生产喷墨记录材料, 所不同的是, 用焦磷酸钠(sodium diphosphate)替代磷酸二氢钠二水合物。

#### 实施例 V-6

通过与实施例 V-3 相同的步骤生产喷墨记录材料, 所不同的是, 用甘油磷酸

钙替代磷酸二氢钠二水合物。

#### 实施例 V-7

通过与实施例 V-3 相同的步骤生产喷墨记录材料,所不同的是,用磷酸氢二钠替代磷酸二氢钠二水合物。

#### 实施例 V-8

通过与实施例 V-3 相同的步骤生产喷墨记录材料,所不同的是,用硝酸钠替代磷酸二氢钠二水合物。

#### 实施例 V-9

通过将 100 重量份硅溶胶 V-A 与 30 重量份聚乙烯醇(商标:PVA-104H,由 KURARAY K. K. 制造)和 10 重量份阳离子树脂(聚二烯丙基二甲基氯化铵,商标: PAS-H-10L, 由 NITTO BOSEKI K. K. 制造)混合而制备含水涂布液。该含水涂布液的固含量为 8%重量。

将该涂布液涂布至流延用基底表面上,并进行干燥,从而形成干重量为 10 克/米<sup>2</sup>的涂层;其中所述的流延用基底由厚度为 38 微米且 Ra 为 0.02 微米的 PET 薄膜(商标:LUMILER T, 由 TORAY INDUSTRIES INC. 制造)组成。用包含 100 重量份苯酚磺酸钠和 60 重量份磷酸二氢钠二水合物的 15% 重量的水溶液对涂层进行涂布,并进行干燥,从而使苯酚磺酸钠和磷酸二氢钠二水合物在涂层中的含量为 1.5 克/米<sup>2</sup>干重量,从而形成油墨接收层的上层。

以 15 克/米<sup>2</sup>的固体量,将包含 100 重量份硅溶胶 V-B, 35 重量份聚乙烯醇(商标:PVA-140H, 由 KURARAY K. K. 制造)和 10 重量份二氧化铈溶胶(商标:U-15, 由 TAKI KAGAKU K. K. 制造)且固含量为 8%重量的含水涂布液涂布至载体片材 V-1 的表面上,以如下方式将涂布纸叠置到在 PET 薄膜表面上的涂层上,即使纸页上的涂层与 PET 薄膜上的涂层接触,对叠置复合材料进行干燥,并将 PET 薄膜从所得到的喷墨记录片材上剥离。

#### 对比例 V-1

通过与实施例 V-1 相同的步骤生产喷墨记录材料,所不同的是,就油墨接收层而言,没有使用邻苯二酚-3,5-二磺酸二钠。

#### 对比例 V-2

通过与实施例 V-2 相同的步骤生产喷墨记录材料,所不同的是,没有使用磷酸二氢钠二水合物和氢醌- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

## 测试

为评估涂层的耐水性和光泽度,在其上记录的油墨图像的颜色浓度,和耐光性,以及记录材料的吸墨性,对实施例 V-1 至 V-9 以及对比例 V-1 至 V-2 的喷墨记录材料进行测试。

通过下面的方法进行测试。

在测试中,通过使用喷墨打印机(商标:PM-700C,由 EPSON 制造)对记录片材进行打印。

### (1) 涂层的耐水性

将一滴水置于喷墨记录材料的油墨接收层上。在放置水滴后一分钟,擦掉水滴。通过肉眼观察喷墨记录材料的水湿润部分,以便对记录材料涂层的耐水性作出如下的评估。

<u>等级</u>	<u>耐水性</u>
3	涂层基本没有改变。
2	涂层或一部分涂层发生溶胀。实际可以使用。
1	涂层被完全除去。

### (2) 记录图像的颜色浓度

利用黑色油墨,在每个记录片材上形成实心打印,并通过 Macbeth 反射颜色浓度测试仪(RD-920 型,由 Macbeth 制造)对实心打印的颜色浓度进行三次测量。计算出测量的颜色浓度数据的平均值。

### (3) 光泽度

通过使用 NIPPON DENSHOKUKOGYO K. K. 制造的光泽度计,根据 JIS Z 8741,对喷墨记录表面的 75 度镜面整饰表面的光泽度进行测量。

### (4) 记录图像的耐光性

在每个记录片材上,在 63℃,50%RH 的条件下,用利用氙灯的 FADE-OMETER(CI35F 型,由 ATLAS ELECTRIC DEVICES CO. 制造),使光泽纸形式的 ISO-400 图像(“高精度颜色数字标准图像数据,ISO/JIS-SCID”,13 页,图像名称:Fruit basket,以及 14 页,图像名称:Candle,由 ZAIDANHOGIN NIPPON KIKAKU KYOKAI 出版)和打印图像经受连续褪色处理 20 小时(420nm 光的累积能量为 40.5kJ/m<sup>2</sup>)。将测试的图像与原始图像进行对比,并如下进行评估。

<u>等级</u>	<u>测试图像</u>
-----------	-------------

- 4 基本上没发现褪色。
- 3 发现轻度褪色。
- 2 发生褪色。
- 1 大量褪色。

#### (5)吸墨性

使喷墨记录材料经受 100%的实心打印,其中使用上述喷墨打印机的记录密度为 720dpi.

将 PPC 纸页放置在记录材料的打印部分上.测量在记录片材打印部分上的油墨完全吸入记录材料中并因此没有转移至 PPC 纸页上所需的时间.

对记录材料的吸墨性评估如下

等级	吸墨时间
4	低于 10 秒钟
3	10 秒或 10 秒以上但低于 2 分钟
2	2 分钟或 2 分钟以上但低于 10 分钟
1	10 分钟或 10 分钟以上. 实际不能使用.

测试结果列于表 5 中.

表 5

项目 实施例号		涂层的耐水性	75 度角的光泽度	图像的 颜色浓度	图像的耐光性	吸墨性
实施例	V-1	Δ	97	2.65	4	2
	V-2	○	39	2.40	4	4
	V-3	○	70	2.52	4	4
	V-4	○	65	2.48	3	4
	V-5	○	69	2.50	3	4
	V-6	○	69	2.50	4	4
	V-7	○	67	2.45	3	4
	V-8	○	67	2.48	3	4
	V-9	○	68	2.45	4	4
对比例	V-1	Δ	90	2.60	2	2
	V-2	○	42	2.35	1	4

表 5 清楚地表明,根据本发明实施例 V-1 至 V-9 的喷墨记录材料显示出涂层

的高耐水性, 记录图像的高颜色浓度, 记录材料的高光泽度以及记录图像优异的耐光性。

本发明的喷墨记录材料能使在其上记录的油墨图像显示出明显增强的耐光褪色性。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**